

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Katedra anorganické technologie

Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi – Ln – Ce
Diplomová práce

Autor práce:

Bc. Barbora Martináková

Vedoucí práce:

prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.

2018

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology
Department of Inorganic Technology

Mixed oxide pigments based on Bi – Ln – Ce
Thesis

Author:

Bc. Barbora Martináková

Supervisor:

prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Barbora Martináková**
Osobní číslo: **C16512**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Anorganická technologie**
Název tématu: **Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Ln-Ce**
Zadávající katedra: **Katedra anorganické technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Ověřte možnost přípravy uvedeného typu směsných oxidických sloučenin a ve své práci se zaměřte na tyto dílčí úkoly.

1. Ověřte a rozpracujte podmínky syntézy sloučenin typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$, kde $x = 0.50$, Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu a Y. Pro přípravu vzorků použijte keramický způsob a jako výchozí suroviny odpovídající oxidy.
2. Prozkoumejte barevné možnosti těchto sloučenin v závislosti na obsahu daného lanthanoidu a také teplotě výpalu.
3. Pro vzorek s obsahem praseodymu ověřte možnosti dalších způsobů syntézy, tj. srážení a suspenzní mísení surovin.
4. Objektivně zhodnoťte kvalitu pigmentů a ověřte jejich aplikační vlastnosti ve smyslu jejich použití k vybarvování organických pojivových systémů, resp. keramických glazur.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.**

Katedra anorganické technologie

Konzultant diplomové práce: **Ing. Lenka Šimková**

Katedra anorganické technologie

Datum zadání diplomové práce: **8. února 2018**

Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 8. února 2018

PROHLÁŠENÍ

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 3. 5. 2018

Barbora Martináková

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji paní prof. Ing. Petře Šulcové, Ph.D. za odborné vedení a kontrolu diplomové práce a Ing. Lence Šimkové za ochotu asistence při experimentální činnosti.

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

ANOTACE

Diplomová práce se zabývá studiem směsných oxidických pigmentů na bázi Bi-Ln-Ce, kde Ln jsou prvky Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu a Y. Jednotlivé pigmenty byly připraveny keramickou metodou při teplotách výpalu 800 – 1000 °C. Práškové materiály byly zkoumány z hlediska jejich aplikace do pojivových systémů a vlastností, přičemž předmětem zájmu bylo dále prověřit pigment s barevně nejzajímavějším odstínem. Tato kritéria splňoval pigment s praseodymem, u kterého byla využita také příprava srážením a suspenzním mísením surovin. Cílem práce bylo především ověřit vlastnosti připravených sloučenin, zaměřit se na jejich barevnost, zejména aplikace pigmentu do keramické glazury, a připravit efektivní barevný odstín. Taktéž bylo snahou vybrat nejvhodnější glazuru. U vybraných sloučenin byla ověřena odolnost proti termickému působení. Struktura připravených pigmentů s praseodymem byla prozkoumána metodou rentgenové difrakce.

KLÍČOVÁ SLOVA

Anorganické pigmenty

Keramické pigmenty

Pyrochlorové sloučeniny

ANNOTATION

The thesis deals with the study of mixed oxide pigments based on Bi-Ln-Ce. Component Ln includes elements Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu and Y. The above mentioned pigments were prepared by solid-state reaction synthesis with calcination temperatures 800 – 1000 °C. These pigments were used in organic connective system and they were applied into ceramic glaze. Then the physical and color properties were explored. The most interesting sample was pigment which contains praseodymium. For this sample was verified other ways of synthesis, namely precipitation and suspension mixing of raw materials. The next work was in a bid to get substance with suitable color shade. Thermal stability of pigments with Pr was analysed and it was studied structure of these pigments by XRD method.

KEYWORDS

Inorganic pigments

Ceramic pigments

Pyrochlore compounds

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ.....	11
SEZNAM GRAFŮ.....	13
SEZNAM TABULEK.....	14
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK.....	15
1 Úvod.....	16
2 Teoretická část.....	17
2.1 Anorganické pigmenty.....	17
2.2 Keramické pigmenty.....	19
2.3 Pyrochlorové sloučeniny.....	21
2.4 Aplikace pyrochlorových sloučenin s obsahem lanthanoidů.....	26
2.5 Vlastnosti anorganických pigmentů.....	29
2.5.1 <i>Hodnocení barevnosti pigmentů.....</i>	<i>30</i>
2.5.2 <i>Měření velikosti částic pigmentů.....</i>	<i>32</i>
2.5.3 <i>Rentgenová difrakční analýza.....</i>	<i>33</i>
2.5.4 <i>Žárová mikroskopie.....</i>	<i>34</i>
3 Experimentální část.....	36
3.1 Použité chemikálie.....	36
3.2 Použitá zařízení.....	37
3.3 Příprava jednotlivých směsných oxidů lanthanoidů keramickým způsobem.....	37
3.4 Příprava výchozí směsi pigmentu s praseodymem srážecí metodou.....	38
3.5 Příprava výchozí směsi pigmentu s praseodymem suspenzním mísením surovin (SMS).....	38
3.6 Kalcinace připravených směsí a jejich následné zpracování.....	39
3.7 Měření velikosti částic připravených pigmentů.....	39
3.7.1 <i>Aplikace pigmentů do organického pojivového systému.....</i>	<i>40</i>
3.7.2 <i>Aplikace pigmentů do keramické glazury.....</i>	<i>40</i>
3.8 Měření barevnosti aplikovaných pigmentů.....	42
3.9 Měření fázového složení pigmentů s praseodymem.....	42
3.10 Žárová mikroskopie.....	42
4 Diskuse.....	44

4.1	Vliv lanthanoidu a podmínek kalcinace na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_{1,5}\text{Ln}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených keramickým způsobem.....	45
4.1.1	Vliv teploty výpalu 800 °C na barevnost pigmentů s lanthanoidy.....	45
4.1.2	Vliv teploty výpalu 850 °C na barevnost pigmentů s lanthanoidy.....	46
4.1.3	Vliv teploty výpalu 900 °C na barevnost pigmentů s lanthanoidy.....	48
4.1.4	Vliv teploty výpalu 950 °C na barevnost pigmentů s lanthanoidy.....	50
4.1.5	Vliv teploty výpalu 1000 °C na barevnost pigmentů s lanthanoidy.....	52
4.2	Vliv praseodymu na vlastnosti pigmentu typu $\text{Bi}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$	54
4.2.1	Vlastnosti pigmentu s praseodymem připraveného keramickým způsobem.....	54
4.2.2	Vlastnosti pigmentu s praseodymem připraveného srážením.....	59
4.2.3	Vlastnosti pigmentu s praseodymem připraveného suspenzním mísením surovin.....	67
4.2.4	Barevné vlastnosti pigmentu $\text{Bi}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ po aplikaci do pojiv.....	69
	ZÁVĚR.....	72
	ZDROJE.....	75
	SEZNAM PŘÍLOH.....	82

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Základní struktura pyrochloru $A_2B_2O_7$ s šesti koordinačními vazbami prvku B a osmi koordinačními vazbami pro prvek A23.....	23
Obr. 2: Jednotka buňky pyrochloru $A_2B_2O_7$ – popis obsazených pozic ²⁴	23
Obr. 3: Zobrazení pyrochlorové struktury jako 3D rohová síť se sdílenými BO_6 oktaedry ²³ . .24	
Obr. 4: Hunterův diagram ⁶⁵	32
Obr. 5: Fázové složení pigmentu s Pr - keramická metoda 1150 °C.....	57
Obr. 6: Fázové složení pigmentu s Pr - keramická metoda 1200 °C.....	58
Obr. 7: Tableta vzorku pigmentu $Bi_{1,5}Pr_{0,5}Ce_2O_7$ připraveného keramickým způsobem (1200 °C) během termické analýzy.....	58
Obr. 8: Fázové složení pigmentu s Pr - srážecí metoda 1000 °C.....	62
Obr. 9: Fázové složení pigmentu s Pr - srážecí metoda 1150 °C.....	63
Obr. 10: Tableta vzorku pigmentu $Bi_{1,5}Pr_{0,5}Ce_2O_7$ připraveného srážením (1050 °C) během termické analýzy.....	63
Obr. 11: Fázové složení pigmentu s Pr – SMS metoda 950 °C.....	67
Obr. 12: Fázové složení pigmentu s Pr - SMS metoda 1150 °C.....	68
Obr. 13: Tableta vzorku pigmentu $Bi_{1,5}Pr_{0,5}Ce_2O_7$ připraveného SMS (1150 °C) během termické analýzy.....	69
Obr. 14: Vzorník pigmentů aplikovaných do organického pojiva.....	85
Obr. 15: Vzorník pigmentů aplikovaných do keramické glazury G07016.....	86
Obr. 16: Aplikace pigmentu s Pr do organického pojiva:.....	89
Obr. 17: Aplikace pigmentu s Pr do glazury G07016.....	89
Obr. 18: Fázové složení pigmentu s Pr - keramická metoda 800 °C.....	90
Obr. 19: Fázové složení pigmentu s Pr - keramická metoda 850 °C.....	90
Obr. 20: Fázové složení pigmentu s Pr - keramická metoda 900 °C.....	90
Obr. 21: Fázové složení pigmentu s Pr - keramická metoda 950 °C.....	91
Obr. 22: Fázové složení pigmentu s Pr - keramická metoda 1000 °C.....	91
Obr. 23: Fázové složení pigmentu s Pr - keramická metoda 1050 °C.....	91
Obr. 24: Fázové složení pigmentu s Pr - keramická metoda 1100 °C.....	92
Obr. 25: Fázové složení pigmentu s Pr - keramická metoda 1150 °C.....	92
Obr. 26: Fázové složení pigmentu s Pr - keramická metoda 1200 °C.....	92
Obr. 27: Fázové složení pigmentu s Pr - srážecí metoda 800 °C.....	93
Obr. 28: Fázové složení pigmentu s Pr - srážecí metoda 850 °C.....	93
Obr. 29: Fázové složení pigmentu s Pr - srážecí metoda 900 °C.....	93

Obr. 30: Fázové složení pigmentu s Pr - srážecí metoda 950 °C.....	94
Obr. 31: Fázové složení pigmentu s Pr - srážecí metoda 1000 °C.....	94
Obr. 32: Fázové složení pigmentu s Pr - srážecí metoda 1050 °C.....	94
Obr. 33: Fázové složení pigmentu s Pr - srážecí metoda 1100 °C.....	95
Obr. 34: Fázové složení pigmentu s Pr - srážecí metoda 1150 °C.....	95
Obr. 35: Fázové složení pigmentu s Pr - SMS metoda 800 °C.....	95
Obr. 36: Fázové složení pigmentu s Pr - SMS metoda 850 °C.....	96
Obr. 37: Fázové složení pigmentu s Pr - SMS metoda 900 °C.....	96
Obr. 38: Fázové složení pigmentu s Pr – SMS metoda 950 °C.....	96
Obr. 39: Fázové složení pigmentu s Pr - SMS metoda 1000 °C.....	97
Obr. 40: Fázové složení pigmentu s Pr - SMS metoda 1050 °C.....	97
Obr. 41: Fázové složení pigmentu s Pr - SMS metoda 1100 °C.....	97
Obr. 42: Fázové složení pigmentu s Pr - SMS metoda 1150 °C.....	98

SEZNAM GRAFŮ

<i>Graf 1 (a;b): Aplikace pigmentů do keramické glazury – 800 °C (1 b – detailnější pohled)...</i>	45
<i>Graf 2: Aplikace pigmentů do org. pojiva – 800 °C.....</i>	46
<i>Graf 3 (a;b): Aplikace pigmentů do keramické glazury – 850 °C (3 b – detailnější pohled)...</i>	47
<i>Graf 4: Aplikace pigmentů do org. pojiva – 850 °C.....</i>	47
<i>Graf 5 (a;b): Aplikace pigmentů do keramické glazury – 900 °C (5 b – detailnější pohled)...</i>	49
<i>Graf 6: Aplikace pigmentů do org. pojiva – 900 °C.....</i>	49
<i>Graf 7 (a;b): Aplikace pigmentů do keramické glazury – 950 °C (7 b – detailnější pohled)...</i>	51
<i>Graf 8: Aplikace pigmentů do org. pojiva – 950 °C.....</i>	51
<i>Graf 9 (a;b): Aplikace pigmentů do keramické glazury – 1000 °C (9 b – detailnější pohled).</i>	53
<i>Graf 10: Aplikace pigmentů do org. pojiva – 1000 °C.....</i>	53
<i>Graf 11: a* - b* diagram s Pr připravený keramickým způsobem.....</i>	56
<i>Graf 12 Žárově mikroskopická křivka pigmentu $Bi_{1,5}Pr_{0,5}Ce_2O_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě 1200 °C.....</i>	59
<i>Graf 13: a* - b* diagram s Pr připravený srážením. .61Graf. 14 Žárově mikroskopická křivka pigmentu $Bi_{1,5}Pr_{0,5}Ce_2O_7$ připraveného srážením při teplotě 1050 °C.....</i>	64
<i>Graf 15: a* - b* diagram s Pr připravený suspenzním mísením surovin.....</i>	66
<i>Graf 16: Žárově mikroskopická křivka pigmentu $Bi_{1,5}Pr_{0,5}Ce_2O_7$ připraveného SMS při teplotě 1150 °C.....</i>	69

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Přehled hostitelských sloučenin pro keramické pigmenty ¹¹	19
Tabulka 2: Charakteristika vybraných glazur.....	41
Tabulka 3: Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickým způsobem (800 °C).....	46
Tabulka 4: Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickým způsobem (850 °C).....	48
Tabulka 5: Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickým způsobem (900 °C).....	50
Tabulka 6: Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickým způsobem (950 °C)r f.....	52
Tabulka 7: Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickým způsobem (1000 °C).....	54
Tabulka 8: Vliv teploty kalcinace na velikost částic pigmentu s Pr (keramickým způsob).....	55
Tabulka 9: Fázové složení pigmentů připravených keramickým způsobem.....	57
Tabulka 10: Vliv teploty kalcinace na velikost částic pigmentu s Pr (srážecí způsob).....	60
Tabulka 11: Fázové složení pigmentů připravených srážecí metodou.....	62
Tabulka 12: Vliv teploty kalcinace na velikost částic pigmentu s Pr (způsob SMS).....	65
Tabulka 13: Fázové složení pigmentů připravených metodou SMS.....	67
Tabulka 14: Barevné vlastnosti pigmentu $\text{Bi}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ pro keramickou, srážecí a SMS metodu.....	71
Tabulka 15: Hmotnosti výchozích látek pro přípravu směsných oxidů keramickým způsobem	84
Tabulka 16: Velikosti částic pigmentů připravených keramickým způsobem (800, 850, 900 °C).....	87
Tabulka 17: Velikosti částic pigmentů připravených keramickým způsobem (950, 1000 °C).	88

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

a*	barevná souřadnice (zelená – červená)
b*	barevná souřadnice (žlutá – modrá)
CIE	Mezinárodní komise pro osvětlení
d	mezirovinná vzdálenost [\AA]
d ₁₀ , d ₅₀ , d ₉₀	velikost částic, které dosahuje 10, 50, 90 % částic ve vzorku
DE	Deutschland
D65	normalizované denní světlo
GB	Great Britain
H°	hodnota úhlu barevného odstínu v cylindrické soustavě
hm.	hmotnostní
I	elektrický proud
k	absorpční koeficient
L*	souřadnice jasů
Ln	lanthanoidy
org.	organické
PL	Poland
r	poloměr prvků
S	sytost barvy
s	koeficient rozptylu
SMS	suspenzní mísení surovin
St.	Standard (vzorek bez Ln)
stol.	století
T	Teplota [$^{\circ}\text{C}$]
U	elektrické napětí
UK	United Kingdom
USA	United States of America
XRD	X-ray diffraction
X, Y, Z	trichromatické složky
\AA	Ångström (0,1 nm)
Δ	diference
β	remisní stupeň
λ	vlnová délka
Θ	difrakční úhel

1 Úvod

Výzkum anorganických pigmentů se setkává od počátku 21. století s intenzivním rozvojem. Tato problematika je předmětem zájmu mnoha zahraničních výzkumných pracovišť. Katedra anorganické technologie fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice se věnuje směsným oxidickým pigmentům již asi padesát let. V počátcích se výzkumná činnost katedry ubírala k vývoji spinelových, zirkonových či rutilových pigmentů např. s obsahem Bi, Zr, nebo Ce. Úspěchy se syntézami nových sloučenin otevřely dveře studiu látek s obsahem lanthanoidů, jež jsou zkoumány přibližně deset let. V současné době se směsnými oxidy na bázi lanthanoidů zabývají jak akademičtí pracovníci uvedeného pracoviště, tak studenti v rámci svých závěrečných prací. V posledních letech byly obhájeny práce, které byly zaměřeny kupříkladu na systémy Ln-Ce-M-O; Ln-Ce-Mo-O; Ce-Tb-Zr; Bi-Ce-O.^{1,2}

Důvodem zájmu oblasti pigmentů je nejen příprava nové škály barevných odstínů, ale především očekávané zpřísnění limitů obsahu nebezpečných prvků Pb, Cd nebo Cr ve stávajících práškových materiálech. Vzhledem k ekologické nezávadnosti lanthanoidů je jejich výzkum oprávněný a výsledky mnoha studií dokazují, že sloučeniny mají odpovídající pigmentové vlastnosti a jsou barevně zajímavé.

I když je zpracování vzácných zemin ekonomicky nákladné, tlak ohledně ochrany životního prostředí je značný, a tak současní výrobci budou nuceni přistoupit na nová pravidla. Cílem této studie je prozkoumat ekologicky přípustné pigmenty s lanthanoidy v kombinaci s bismutem a cerem. Jelikož řada prvků vzácných zemin našla uplatnění v této oblasti, dá se očekávat, že zájem o nové sloučeniny dále poroste. Připravené sloučeniny typu Bi-Pr-Ce v rámci této diplomové práce opět rozšířily barevnou škálu o odstíny oranžové až hnědé, jež jsou vhodné zejména k vybarvování keramické glazury.

2 Teoretická část

2.1 Anorganické pigmenty

Anorganické pigmenty jsou práškové látky, které mají schopnost vybarvovat prostředí (pojivo), do něhož jsou rozptýleny, nebo krýt povrch materiálu, na který jsou nanášeny. Pigmenty vybarvují anorganické i organické prostředí. Mohou to být stavební hmoty, keramický materiál, smalty a z organických pojiv lze jmenovat různé druhy plastů, pryskyřic nebo pryže. Samotný pigment tvoří s pojivem suspenzi, to znamená, že je v něm pouze rozptýlen, nikoliv rozpuštěn. Tyto suspenze se nanášejí na vhodný podklad (dřevěný, kovový i jiný materiál), jemuž poskytnou ochrannou vrstvu a tím prodlouží i životnost výrobku.³

Anorganické pigmenty se mohou dělit na několik skupin dle různých hledisek. Podle barvy je lze rozdělit na bílé, barevné (pestré) a černé. Důvodem, proč jsou pigmenty využívány, je nejen jejich schopnost dodat předmětu barevný odstín, ale i již zmíněnou ochrannou bariéru. Touto schopností se vyznačují pigmenty, které spadají do skupiny antikoročních pigmentů, lze jmenovat např. fosforečnan zinečnatý. Existují i další skupiny, jako třeba pigmenty s magnetickými či luminiscenčními vlastnostmi, dále pigmenty s kovovým nebo perleťovým vzhledem. Velký počet pigmentů je charakterizován vysokou chemickou a termickou stabilitou. Tato vlastnost je rozhodujícím kritériem při možnostech jejich využití v keramickém průmyslu.⁴

Podle pramenů plynoucích z archeologických výzkumů je možné potvrdit existenci pravěkých jeskynních maleb nebo barvení přírodních materiálů. Tyto objevy jsou zásadním důkazem toho, že využití přírodních hlinek a minerálů (anorganického původu), nebo sazí, dřevěného uhlí, živočichů či rostlinstva (organického původu) jakožto pigmentů, bylo nedílnou součástí života dávné historie. První zmínky o uměle připravených pigmentech sahají do období 3000 let př. n. l. z oblastí starého Egypta a Mezopotámie. Neapolská žlutá ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) je nejznámějším uměle připraveným pigmentem té doby a byla využívána k barvení skel a keramiky. Stechiometrické zastoupení prvků olova a antimonu ve zmíněném pigmentu mělo výrazný vliv na konečný odstín. V rané Evropě není tento pigment dokumentován, až italské rukopisy ze 14. stol. (Bolognese)⁵ zmiňují přípravu žlutých až žlutooranžových prášků na bázi olovo/antimon nebo olovo/cín. Syntetický způsob přípravy Neapolské žluti podle tradiční receptury se začal rozšiřovat od 16. stol., důkazem jsou obrazy

francouzského malíře Ch. A. Coypela. V polovině 19. stol. byla žlut' zcela nahrazena levnějšími barvami a její další renezanse se již nekonala. Použití přírodních pigmentů a následné pokusy o vytvoření syntetického barevného prášku dokládají zejména středověká výtvarná díla. Mimo žluté odstíny bylo zapotřebí i dalších barev, z těch přírodních se nabízela možnost využití červených oxidů železa (hematit), bílých hlinek (kaolín), zelených hlinek i modrých minerálů (ultramarín). Historické záznamy dokládají i stručné popisy, jak uměle docílit barev v době raného novověku, např. červený minerál cinabarit (HgS) za španělského ložiska patřil vždy k nejdražším barvám, proto byl vyráběn uměle sublimací rtuti a síry pod názvem vermillion. Řada syntetických barevných pigmentů však zůstala v utajení, anebo byla neuvědoměle obohacena o všudypřítomnou olovnatou bělobu.⁶

Historie pigmentů není jen otázkou umění, barva je spjata s předměty denní potřeby, proto s nárůstem kvality a úrovně života byl syntetický způsob přípravy pigmentů nezbytný. Jejich uplatnění bylo rozvíjeno např. v textilním, stavebním, keramickém nebo sklářském odvětví (to je jen výčet hlavních průmyslových proudů, ve kterých barevné pigmenty hrály hlavní roli). Vzhledem k omezeným možnostem využití organických pigmentů, jež jsou limitovány z hlediska jejich termické nestability nebo působení ultrafialového záření, převládala produkce těch anorganických.⁷ Bylo důležité, aby tyto látky zůstávaly po jejich aplikaci v neměnné formě, a tedy zajišťovaly dlouhodobou a stálou barvu zmíněného prostředí. Anorganické pigmenty převyšují produkci těch organických a dnes jsou součástí v průmyslu nátěrových hmot a plastů, v gumárenském, papírenském, stavebním, keramickém a dalším odvětví. Jsou nepostradatelnou skupinou látek, jež jsou nezbytně využívány pro různá odvětví průmyslové produkce, tak i menších podniků. Převážná skupina anorganických pigmentů bývá využívána pro vybarvování keramických glazur, reaktoplastů nebo termoplastů. V řadě pigmentů byly a stále jsou využívány sloučeniny kadmia, olova, chromu nebo kobaltu. Jelikož jsou výše uvedené prvky toxické, je předmětem současných diskuzí razantní snížení jejich spotřeby a hledání šetrných materiálů k životnímu prostředí. Nejen ekologická stránka věci hraje důležitou roli v této problematice. Vzhledem k náročnosti technologií zpracovávajících alternativní zdroje pigmentů je ekonomika ekologicky ohleduplného provozu jedním z rozhodujících kritérií.

Složení anorganických pigmentů je možné charakterizovat zastoupením jednoduchých nebo směsných oxidů, sulfidů eventuálně síranů.³ Tato diplomová práce je zaměřena na studium směsných oxidů vzácných zemin z hlediska jejich uplatnění jako anorganické pigmenty. Mezi vzácné zeminy se řadí skupina lanthanoidů. Podle jejich označení lze

předpokládat, že by jejich výskyt na Zemi neměl být rozsáhlý, ve skutečnosti jsou hojnější než ostatní „běžné“ prvky. Množství ceru je v zemské kůře více než mědi, neodym je hojnější než olovo nebo kobalt.⁸ Lanthanoidy se běžně vyskytují ve formě uhličitanů, fosforečnanů, oxidů nebo jako absorbované ionty. Průmyslové využití lanthanoidů má v dnešní době exponenciální charakter a to díky známé nízké toxicitě. Především se s nimi lze setkat v keramickém odvětví průmyslu, který spotřebuje více než třetinu světové produkce lanthanoidů.⁸ Současnými největšími světovými producenty anorganických pigmentů jsou Čína, Indie, Brazílie, Austrálie, UK, Německo nebo Belgie^{9,10}

2.2 Keramické pigmenty

Keramické pigmenty jsou sloučeniny anorganického původu disponující různými krystalovými strukturami. Podle typu složení odolávají vysokým teplotám (nad 1000 °C) i chemickému působení. Kombinací vysokoteplotních keramických pigmentů s glazurou vzniká účinná a dlouhodobá ochrana keramického materiálu, což zahrnuje širokou oblast využití a v neposlední řadě poskytuje zajímavý barevný odstín. Keramický pigment je složen z termicky stabilní hostitelské mřížky, která je v čisté podobě nebarevná, a chromoforu, jež udává charakteristickou barvu výsledného pigmentu. Přehled hostitelských sloučenin uvádí tabulka 1. V tabulce jsou uvedeny indexy lomu jednotlivých sloučenin. Tato vlastnost je velmi důležitá, neboť vysoký index lomu částic pigmentu vůči indexu lomu prostředí, do kterého je rozptýlen, udává kvalitu pigmentu. Hlavní pozornost bude věnována takovým sloučeninám, které ve své struktuře obsahují lanthanoidy.

Tabulka 1: Přehled hostitelských sloučenin pro keramické pigmenty¹¹

Sloučenina		Index lomu	T _{tání} [°C]
Spinel I.	MgAl ₂ O ₄	1,8	1850
Spinel II.	TiZn ₂ O ₄	1,9	1750
Zirkon	ZrSiO ₄	1,9	1750
Rutil	TiO ₂	2,7	1870
Kassiterit	SnO ₂	1,7	1800
Baddeleyit	ZrO ₂	2,2	2700
Sfén	CaO·SnO ₂ ·SiO ₂	1,7	1250
Granát	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂	1,8	1220

Zirkonové pigmenty se řadí mezi nejkvalitnější keramické pigmenty. Je to díky stálosti zirkonové struktury, jež zachovává své vnitřní uspořádání při krátkodobém ohřevu k teplotě 1500 °C. Struktura křemičitanu zirkoničitého je čtverečná s prostorovou symetrií D_{2d} . Mřížka tohoto minerálu se vyznačuje částečnou nesymetrií, zejména jsou to nestejně vzdálenosti mezi atomy zirkonia a kyslíku. Tato skutečnost vede k tvorbě defektů a částečným deformacím, jež jsou využívány ke vnášení příměsí, tedy tvorbě barvítek. Jedním ze zástupců zirkonových pigmentů poruchového typu je velmi kvalitní, intenzivně zbarvený žlutý pigment obsahující přechodový čtyřmocný prvek praseodym ($Zr_{1-x}Pr_xSiO_4$; $x= 0,01-0,02$). Dopování dalších prvků do křemičitanu zirkoničitého, zejména lanthanu, ceru, kobaltu, titanu a dalších bylo v minulých letech předmětem výzkumu Katedry anorganické technologie na Univerzitě Pardubice. Výsledkem ovšem nebyly produkty s dostatečnou barevnou intenzitou, jako zmíněný pigment s praseodymem. Další výzkum se tedy odvíjel od teorie dopovat hostitelskou mřížku kombinací dvou přechodových prvků, využívat různou cestu k tvorbě zmíněných sloučenin, či měnit stechiometrické zastoupení prvků ve struktuře.^{3,12}

Z hlediska zastoupení prvků vzácných zemin je možné jmenovat keramické pigmenty založené na bázi CeO_2 , neboť odolávají vysokým teplotám, tudíž jsou pro tyto aplikace vhodné. Dopování fluoritové mřížky oxidu ceričitého oxidem praseodymu a jinými oxidy lanthanoidů lze např. připravit červený odstín pigmentu pro vybarvení keramické glazury.⁷ Vhodně zvolenými podmínkami kalcinace lze dosáhnout dalších barevných odstínů využitím právě CeO_2 a Pr_6O_{11} v přítomnosti mineralizátoru ($NaCl$, $MgCl_2$). Tyto výchozí sloučeniny, kalcinované při 1300 °C, nabízejí odstíny od růžové přes oranžovou až červenooranžovou.³

Vývoj červených pigmentů s vysokou teplotní stabilitou má pro keramický průmysl velký význam. Stávající červené pigmenty jsou buď oxidy železa (Fe_2O_3) zabudované v zirkonové matici ($ZrSiO_4$) nebo oxidy olova (Pb_3O_4) zapouzdřené v mřížce oxidu cíničitého (SnO_2). Zmíněné dva druhy poskytují bledě červenou nebo růžovou barvu. Červený a žlutooranžový odstín také vytvářejí sulfoselenid kadmia¹³ a $Na_2O_7U_2$, avšak nestabilní nad 900 °C. Vzhledem k vysoké toxicitě zmiňovaných látek se v poslední době uvažuje o jejich náhradě. Konkrétní žáruvzdorný směsný pigment $Ce_{0,95}Pr_{0,05}O_2$ byl testován jako anorganický pigment pro kameninové dlaždice, kladné výsledky ukázaly, že problematika barevných keramických pigmentů se může opírat o možnosti využití vzácných zemin. Změnou množství zastoupených oxidů lze připravovat pigmenty různé sytosti.¹⁴ Studium směsných pigmentů na bázi Ce-Pr-O je dlouholetým předmětem výzkumu na Katedře anorganické technologie Univerzity Pardubice.

2.3 Pyrochlorové sloučeniny

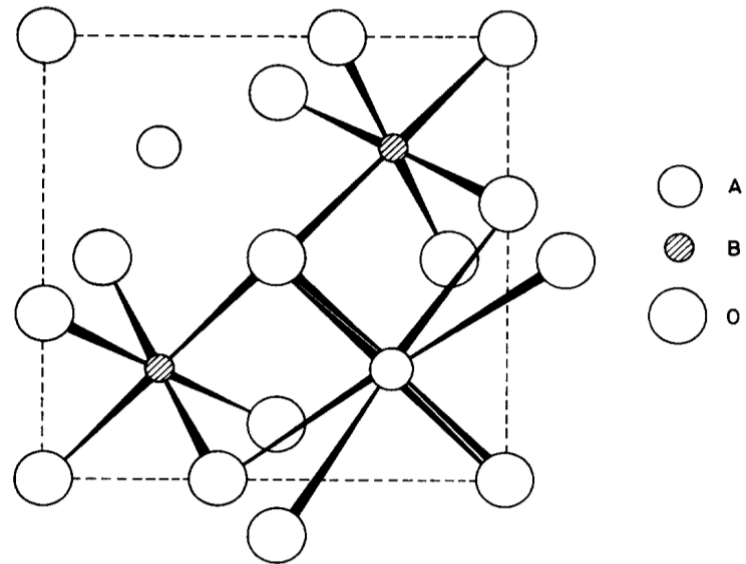
Pyrochlorové sloučeniny s obecným vzorcem $A_2B_2O_7$, kde A je typický prvek alkalických kovů nebo iontů vzácných zemin ve stavu 3+ a B je přechodný kov s oxidačním 4+, jsou sloučeniny odvozené od minerálu pyrochloru $(Ca,Na)_2(Nb,Ta)_2O_6(O,OH,F)$.¹⁵ Rozmanitost prvků zastoupených na pozicích kationtů dovoluje nalézt v přírodě široké spektrum minerálů, které vytvářejí krystaly hnědé, červené, zelené, nažloutlé nebo černé barvy.¹⁶ Minerály se strukturou pyrochloru lze rozdělit do tří skupin, právě podle druhu charakteristického prvku B, kterým může být Nb, Ta nebo U. Sloučeniny pyrochlorů, přesněji popsány vzorcem $A_2B_2O_6O'$, jsou převážně kubické a iontové povahy s krystalovou soustavou $Fd3m$. Jsou typické tím, že velmi ochotně snášejí substituci prvků na pozicích A a B, a tento fakt přispívá k jejich rozsáhlým možnostem využití jako např. katalyzátory reakcí, speciální materiály v oblasti elektrotechniky, supravodiče, vysokoteplotní materiály aj. Za širokou oblast využití může také jejich vysoce symetrická struktura, kterou lze přirovnat k defektní kubické struktuře minerálu fluoritu (CaF_2), jenž krystaluje v prostorově centrované skupině $Fm3m$. Krystalová struktura pyrochlorů také toleruje neobsazené pozice na lokalitách A a O, jelikož defektní struktura umožňuje snadnou migraci kationtů ve struktuře. Substitucí členů pyrochlorové mřížky, respektive fluoritové je možné rozšířit potenciál výzkumu pyrochlorových sloučenin nebo zdokonalit ověřené sloučeniny pro konkrétní aplikace. Je však důležité splnit strukturní požadavky, zejména iontový poloměr prvků a nábojovou neutralitu.^{17,18}

Pyrochlorová struktura byla popsána několika různými způsoby. Důvodem několika různých popisů je stav, kdy koordinační polyedry okolo kationtu A i B mění tvar v závislosti na hodnotě parametru kyslíku. Podle studie Knopa¹⁹ a Nymana²⁰ lze popsat strukturu jako síť rohových polyedrů BO_6 s obsazením volných pozic kationty A. Aleshin a Roy²¹ ve své studii, stejně jako Longo a další²² vyjádřili strukturu na základě anion deficitních fluoritových jednotek. Kvůli již zmíněné vlastnosti, týkající se změny parametru kyslíku, nelze vysvětlit všechny charakteristiky jediným popisem. Avšak v každém případě platí, že mezní hodnoty parametrů jsou 0,3125, kdy ion B zaujímá pravidelnou oktaedrální symetrii a zároveň A je obklopen šesti kyslíky, jejichž rovina je kolmá k ose $O'-A-O'$. Vzdálenost A-O' je kratší než vzdálenost A-O. Pokud je kyslíkový parametr roven 0,375, kationty A se nacházejí v pravidelné kubické krystalografii, zatímco B je uprostřed zkresleného oktaedru, mezi dvěma kyslíkovými atomy. Úhel mezi atomy B-O-B ve fluoritu, který činí $109^\circ 28'$, se v pyrochloru

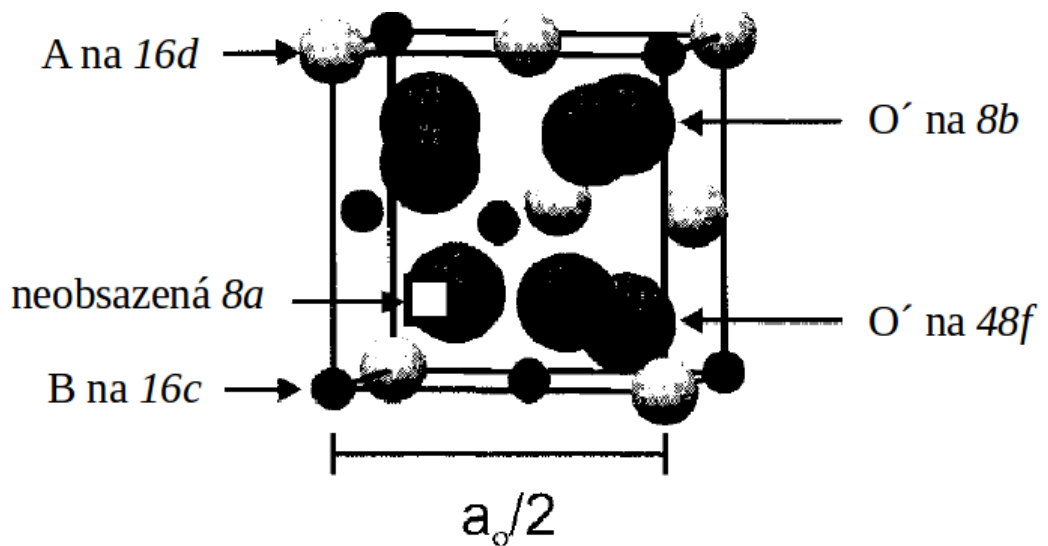
zvyšuje na 120° až 140° . V tomto případě je taktéž poloměr A-O' kratší než A-O. Úhel A-O-A' při parametru 0,375 je pokaždé $109^\circ 28'$.²³

Pro popis pyrochlorů, na které lze pohlížet jako na obměněnou fluoritovou strukturu, je potřeba si uvědomit základní strukturu fluoritu (CaF_2). Kationt Ca je centrálním atomem v kubické mřížce, kolem něj jsou čtyři atomy fluoru, to znamená, že základní jednotka tvoří čtyřstěn. Plošně centrované atomy A, B mohou být uspořádány v alternativních rovinách, jež mohou poskytovat vznik tří druhů tetraedrů s intersticiálními anionty. Na rozdíl od fluoritové struktury má pyrochlor kationtovou a aniontovou podmřížku, ve které jsou atomy kyslíku vytlačeny na pomyslnou hranu krychlové koordinace. Meziatomové vzdálenosti jsou dány funkcí kyslíkového parametru a mřížkové konstanty. Toto vysvětlení se váže především pro struktury s kyslíkovým parametrem blízkým 0,375.²³ U defektních fluoritů je sedm atomů kyslíku tetraedrálně koordinováno čtyřmi náhodnými kationty, které jsou rovnoměrně rozmístěny na osm lokalit. V této struktuře existují dva typy pozic pro kyslíky. Šest kyslíkových atomů obsazuje pozice *48f* a obklopují je dva kationty A a dva kationty B. Zatímco sedmý kyslík zaujímá pozici *8b* a je obklopen čtyřmi kationty A. Zbývající neobsazené místo *8a* je ohraničeno B kationty. Anionty (kyslíky) na pozicích *48f* jsou posunuty směrem k menšímu z kationtů B o vzdálenost, která je dána kyslíkovým parametrem (ideálně 0,375).²⁴

Jak již bylo uvedeno, prostorové uspořádání ideální pyrochlorové sloučeniny je $Fd\bar{3}m$, přičemž na jednu buňku připadá 8 molekul. Parametr mřížky pro kubickou buňku je přibližně 10 Å. Větší z kationtů A (iontový poloměr ~ 1 Å) má kolem sebe uspořádané kyslíkové buňky v pravidelné kubické geometrii a zaujímá pozice *16d* ($\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}$). Menší z kationtů B (iontový poloměr $\sim 0,6$ Å) se nachází v pomyslné trigonální soustavě se šesti anionty kyslíku, identicky vzdálených od centrálního atomu. Kation B zaujímá pozici *16c* (0; 0; 0). Šest kyslíků O_6 obsazuje pozice *48f* ($x; \frac{1}{8}; \frac{1}{8}$) a tvoří odlišnou mřížku než kyslík O', který obsazuje polohy *8b* ($\frac{3}{8}; \frac{3}{8}; \frac{3}{8}$).^{25,23} Strukturu pyrochlorové sloučeniny s obecným vzorcem $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ uvádí obrázek 1, parciální jednotku buňky (1/8 buňky) uvádí obrázek 2.

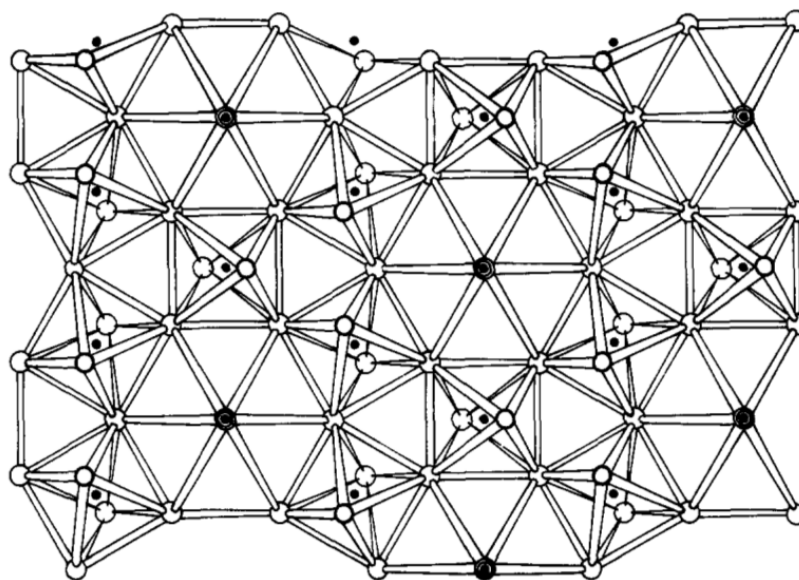


Obr. 1: Základní struktura pyrochloru $A_2B_2O_7$ s šesti koordinačními vazbami prvku B a osmi koordinačními vazbami pro prvek A^{23}



Obr. 2: Jednotka buňky pyrochloru $A_2B_2O_7$ – popis obsazených pozic²⁴

Charakterizovat strukturu pyrochlorových sloučenin je možné i představou 3D rohových sítí, tvořených sdílenými oktaedry B_2O_6 (obrázek 3). Kationty A tvoří centrální atom v jednotce A_2O' uprostřed vroubkovaného šestiúhelníkového prstence (konformace židle) o šesti kyslíkových atomech.²⁶ Nejbližší vzdálenost mezi atomy je mezi kationtem A sítě A_2O' a kyslíkem sítě B_2O_6 . Oktaedry se stávají pravidelnější, protože kyslíkový parametr se blíží hodnotě 0,3125. Tento model je vhodný pro popis mnoha sloučenin, ne však pro všechny, neboť zanedbává povahu prvků A. Studium struktury empiricky podobných látek ukázalo, že $Cd_2Nb_2O_7$ krystaluje ve struktuře pyrochloru, zatímco $Sr_2Nb_2O_7$ nikoliv.²³ Pannetier a Lucas²⁷ zkoumali detailněji strukturu prolínajících sítí a zjistili, že vzájemné pronikání způsobuje vyšší pevnost kostry sloučeniny $Cd_2Nb_2O_6S$. Podle nich popis modelu propojených sítí dává větší význam pozici $8b$, kterou obsazuje anion O' (S), jenž podléhá hybridizaci. Problém této studie je, že nebere v úvahu možnost výskytu dislokačních poruch.^{23,27}



Obr. 3: Zobrazení pyrochlorové struktury jako 3D rohová síť se sdílenými BO_6 oktaedry²³

Bylo již uvedeno, že struktura $A_2B_2O_6O'$ často podléhá poruchám a tedy vzniku volných pozic. Je zajímavé, že strukturální přechod pyrochlorů z jejich uspořádané formy do defektní fluoritové formy je možný změnou chemického složení²³, teplotou²⁸ nebo tlakem. Tato přeměna probíhá nezávisle na typu zastoupených prvků. K defektům u fluoritu dochází

na pozicích $4a$ (0; 0; 0) pro kationty a $8c$ (0,25; 0,25; 0,25) pro anionty. Rozhodujícím parametrem ve stabilitě je iontový poloměr prvků r_A/r_B , jenž řídí tvorbu pyrochlorové struktury a tedy její poruchový stav. Za stabilní formu lze považovat poměr r_A/r_B v rozmezí od 1,46 do 1,78. Odklon od limitních hodnot vede k přechodu od pyrochlorové po fluoritovou strukturu. Platí, že postupná substituce většího iontu A nebo menšího iontu B způsobuje situaci, kdy systém spěje k tvorbě celkové defektní krystalové mřížky a následným zvýšením iontově-kyslíkové vodivosti.²³ Změna struktury sloučenin se odráží na vlastnostech zkoumaných pyrochlorů. Např. systém $\text{Sm}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7$ připravený reakcí v pevné fázi vedl ke vzniku poruchové struktury fluoritu. Vysokoteplotní rentgenovou difrakcí a termomechanickou analýzou se ukázalo, že substituce prvku Ce^{4+} vede ke snížení koeficientu tepelné roztažnosti a dokonce nárůst obsahu Ce^{4+} zvýšil celkovou vodivost systému.^{29,30}

Existuje řada metod, jak připravit pyrochlorovou sloučeninu. Není na škodu připomenout, že je důležité dodržet charakter kationtů, u prvku A to mohou být jednomocné alkalické kovy, dvojmocné kovy alkalických zemin, prvky vzácných zemin (A^{3+}) nebo i přechodné prvky (např. B^{3+} , Pb^{2+}). Na pozici B je možné zabudovat přechodné prvky (B^{4+} ; $5+$; $6+$).²⁴ Je doloženo, že keramická metoda je vhodným způsobem přípravy pyrochlorových sloučenin, avšak pro dosažení zcela čistého produktu je obvykle zapotřebí několikahodinového teplotního působení. Srážecí forma dává vzniknout vysoce čisté sraženině produktu, ale za vyšších teplot.³¹ Dalšími metodami mohou být příprava gelu a následná kacinace v redukční atmosféře (Ar/H_2)^{32,33}, pyrolytické rozprašování³⁴ založené na přípravě roztoků, které jsou ve formě aerosolu rozstříkány do proudu kyslíkové atmosféry při teplotách od 500 °C do 1100 °C. Pyrochlorové sloučeniny lze také připravit koprecipitací, kdy se využívá vhodného činidla ke srážení neochotně se rozpouštějících složek do roztoku. Tímto způsobem lze vysrážet i stopová množství látek.³⁵ Možnou cestou je i hydrotermální syntéza, která je významná tím, že výsledný prášek nebývá kontaminován příměsemi, provádí se za mírných podmínek a také jsou výsledné prášky monodisperznější, tudíž se tolik nevyskytují aglomeráty.^{36,37} Ze známých metod lze ještě např. zmínit hydrazinovou přípravu, ve které se do roztoků chloridů kovů po kapkách dává hydrazin za stálého míchání. Suspenze je zahřívána, následuje filtrace a promývání horkou vodou a nakonec sušení při laboratorní teplotě.³⁸ Izotermickým žháním hydroxidů ceru a zirkonia při 600 – 1000 °C na vzduchu vede ke tvorbě prášků $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ se strukturou fluoritového typu, je důležité dodržet stanovené podmínky atmosféry a teploty, jelikož žhání nad 1000 °C způsobuje rozklad formované krystalové struktury do dvou typů fáze (kubická a tetragonální).³⁹

2.4 Aplikace pyrochlorových sloučenin s obsahem lanthanoidů

V dnešní době je možné s jistotou potvrdit rostoucí zájem o pyrochlorové sloučeniny, neboť porozumění a schopnost uplatnění jejich defektní struktury dává příležitost rozvoji moderních materiálů. Jak bylo uvedeno v předchozích kapitolách, ve struktuře pyrochloru jsou hojně zastoupeny prvky lanthanoidů. Jedním z nejdostupnějších prvků lanthanoidů je cer, a proto se s ním lze setkat v mnoha aplikacích. Často je struktura materiálů s cerem založena na kubické mřížce oxidu ceričitého s dalšími dopovanými prvky. Mimo ceru jsou v pyrochlorech velmi zastoupeny prvky lanthanu, zirkonia, bismutu, praseodymu aj. Základní vlastnost těchto sloučenin, tedy jejich defektní struktura, je známá, kromě morfologie je potřeba zdůraznit i rozšíření možností použití díky variabilitě velikosti a tvaru částic příslušné sloučeniny. Tím je myšleno, že studované sloučeniny mají potenciální využití v oblasti nanomateriálů.^{40,41,42} Konkrétní příklad uvádí studie z Íránu⁴³, ve které byl připraven jednoduchou spalovací metodou nanostrukturovaný $\text{Dy}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, který byl studován jako fotokatalyzátor v oblasti ultrafialového světla. Široce diskutované téma o pyrochlorových sloučeninách je v oblastech zabývajících se iontově-vodivými materiály⁴⁴, palivovými články z pevných oxidů, speciálními povlaky pro vysokoteplotní aplikace⁴⁵ nebo např. výzkumy studující pevné matrice pro ukládání radioaktivního odpadu.^{46,47} Co se týká možnosti ukládání nebezpečného odpadu, jsou pyrochlory právě díky struktuře významnými látkami, protože kationty prvků mohou obsazovat volné pozice a tudíž fungují jako hostitelské mřížky.³¹ Řešení ukládání radioaktivního odpadu je předmětem mnoha výzkumných pracovišť. Ve velké míře se uplatňují nosiče radioaktivních prvků na bázi hlinitokřemičitanů (bentonity), ty mají schopnost výměny kationtů a zvyšování aktivního povrchu díky bobtnání. V tomto případě jsou interakce mezi navázanými ionty slabšího charakteru, než vazby vzniklé zabudováním iontu do mřížky pyrochloru.^{48,49}

Látky s vysokou iontovou nebo elektronovou vodivostí, kam se řadí i pyrochlorové směsné oxidy, mají velký význam v palivových člancích, kdy je lze uplatnit jako pevný elektrolyt nebo elektrodu. Vzhledem k náročným technologiím z hlediska nákladů na zařízení, nežádoucími chemickými reakcemi mezi přítomnými látkami nebo značným provozním teplotám se provádí řada výzkumů. Problematika palivových článků nabízí možnost uplatnění zirkoniových pyrochlorů ($\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) v rámci využití těchto sloučenin jako pevných elektrolytů s lepší iontovou vodivostí při relativně nižších teplotách (1200 °C).³² Jiným kandidátem z řady

lanthanoidů je $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ nebo $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Výzkum Wildeema a Catlowema⁵⁰ založený na simulačních dějích ukázal, že iontová vodivost závisí na vazebné energii a poloměru kationtů A a B. Poruchovost pyrochlorové struktury se zvyšuje s rostoucím poloměrem B a poklesem poloměru A. Ačkoliv jsou pyrochlorové sloučeniny s obsahem zirkonia vysoce iontově vodivé, elektrická vodivost se se zastoupením Ti^{4+} snižuje.

Pyrochlory s obsahem ruthenia na pozici B jsou realizovány jako katalyzátory, případně jako vodivý materiál v elektronických součástkách.⁵¹ V závislosti na substituci na pozici A se liší chování látky jako vodič (A= Bi, Pb, Tl) nebo polovodič (A= Y, Nd, Pr). Tuto skutečnost lze vysvětlit lokalizací valenčních elektronů ve vodivém pásu, a tedy strukturním uspořádání pyrochloru. Šířka vodivého pásu se zvyšuje s rostoucím úhlem Ru-O-Ru, pokud přesáhne hodnotu 133° , vzdálenost mezi Ru-O bude menší než limitní hodnota 2 Å a $\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ vykazuje kovové chování. Tyto sloučeniny s rutheniem taktéž vynikají v aplikacích palivových buněk, jelikož mají značnou elektrokatalytickou aktivitu k redukci kyslíku.⁵²

Jak dokládají studie mnoha odborníků, přítomnost iontů s proměnlivou vazebnou energií v pyrochlorové struktuře, danou zastoupením elektronů v orbitalech, ovlivňuje kinetické chování a aktivitu zkoumaných materiálů. Většinou se lze setkat s vlastností týkající se iontové vodivosti materiálů, v případě studie o možných katalyzátorech $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ a $\text{Tb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ bylo pozorováno zvýšené elektrické vedení se snižující teplotou, a to díky rozdílu v aktivační energii pro ionty Tb^{4+} . Tato studie byla provedena v rámci sledování katalytické oxidace CO, kdy se ukázalo, že právě zvýšení obsahu terbia ve struktuře zvýšilo afinitu katalyzátoru a usnadnilo katalytickou reakci.⁵³

Díky značné stabilitě pyrochlorů v prostředí s vysokou teplotou a zároveň nízké tepelné vodivosti jsou $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ vhodným kandidátem složek speciálních bariérových nátěrů v plynových turbínách a naftových motorech. Přítomnost lanthanu a zirkonia v hostitelské mřížce je také přínosné v již zmíněné oblasti pro uchování radioaktivních prvků.³¹

Vzhledem k zaměření diplomové práce na anorganické pigmenty je třeba zdůraznit právě tuto širokou oblast chemického průmyslu, v níž rozvoj pyrochlorových sloučenin zaujímá v dnešní době přední pozici. Ještě stále existuje řada barevných pigmentů aplikovaných do různých materiálů ve vysokém měřítku, které obsahují toxické kovové prvky jako je kobalt, olovo, kadmium nebo chrom. Současná legislativa nejen na Evropské úrovni razantně zasahuje do této problematiky. Limitní hranice týkající se množství toxických prvků jsou stále přísnější, a dá se očekávat postupný zákaz jejich používání. Důvodem nejsou pouze dopady

již nepotřebných materiálů na životní prostředí, ale zejména negativní vliv prvků na zdraví člověka, neboť významně podporují rozvoj karcinogenních onemocnění.⁵⁴ Náhradou za ekologicky vhodnější pigmenty se nabízejí sloučeniny lanthanoidů, které ochotně zaujmají strukturu pyrochlorů. V tomto okruhu látek zcela jasně dominují sloučeniny ceru, neboť je jeho výskyt v zemské kůře hojný. V následujícím textu budou zmíněny některé alternativní pigmenty. Např. červenohnědý pigment $\text{SrY}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ ($0 < x < 1,2$), který lze připravit metodou sol-gel, odolává kyselým prostředím, avšak je stabilní pouze do teploty 500 °C.⁵⁵ V rámci náhrady žlutých pigmentů na bázi CdS, PbCrO₄ byly studovány pigmenty pro nátěrové hmoty, vybarvování porcelánu a smaltu a jiných materiálů, a to s využitím praseodymu, protože Pr³⁺ absorbuje viditelné záření v oblasti od 449 až 487 nm (modrá barva), a proto odráží doplňkovou žlutou barvu. V kombinaci s Ce³⁺ vykazují pigmenty silnou optickou absorpci i v oblasti UV záření. Tento pigment o složení $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{W}_2\text{O}_9$ byl připraven keramickou metodou a vykazoval barevné vlastnosti s hodnotou $a^* = 2,7$; $b^* = 61,6$ a hodnotou jasu $L^* = 67,0$. Je možné jej označit jako vhodného kandidáta pro vybarvování nejrůznějších prostředí, dokonce keramických glazur, jelikož je stálý nad 1000 °C.⁵⁶ Právě pigmenty s praseodymem v kombinaci s vhodnou hostitelskou mřížkou představují řadu nových ekologických pigmentů. Avšak většina z nich bývá připravována vysokoteplotní kalcinací (nad 1200 °C), přičemž je obtížné získat velmi jemné disperze pro např. žluté inkousty. V jiné studii byly připraveny nové pigmenty $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{W}_2\text{O}_8$ (M= Zr; Ti) metodou koprecipitace v prostředí vzduchu a byly hodnoceny z hlediska možné ekologické charakteristiky. Bylo zde využito spolusrážení za vzniku amorfnní formy $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{W}_2\text{O}_8$, která účinně absorbovala modré světlo. Amorfnní forma byla dokázána proměřením na XRD. Vznik menších částic, tedy snížení hustoty pigmentových částic, je důsledkem dopování zirkonia a titanu, neboť jejich atomové hmotnosti jsou daleko nižší (91,22 g/mol pro Zr a 47,87 g/mol pro Ti) než atomová hmotnost ceru (140,1 g/mol). Výsledkem přípravy zmíněného pigmentu koprecipitací je optimální kompozice žlutého pigmentu, vhodného k vybarvování prostředí, kde je zapotřebí velmi jemných částic s nízkou hustotou.⁵⁷

Využití sloučenin s obsahem ceru je velmi hojné. Mimo aplikací do ekologicky přípustných pigmentů nelze opomenout jejich přínos v oblasti materiálového inženýrství. Zejména ve výzkumu keramických materiálů s tvarovou pamětí na bázi ZrO₂ – CeO₂. Nedávné studie⁵⁸ sledující zachovávání superelastivity materiálů se setkávají s kladnými výsledky. Princip spočívá ve vytvoření monokrystalů zirkonia dopovaného CeO₂ metodou sol-gel. Tyto částice jsou pak zabudovány do práškového materiálu, ve kterých je částečně

volný prostor určující elasticitu. Tento volný objem je zachován i při tepelném působení. Velmi pozitivní ohlasy na praktické využití má i příměs oxidu ceričitého ve snímačích, dielektrických materiálech nebo biosenzorech.^{59,60} Jednou z dalších unikátních předností systému Ce^{3+} společně se skleněnými vlákny bismutového skla, je jejich bakteriostatický účinek a nízká toxicita, jejichž potenciál je rozvíjen v oblasti medicíny. A to především k produkci biokompatibilních kompozitních materiálů (implantátů s pomalým uvolňováním), které svými vlastnostmi dosahují kvalit současných materiálů při hojení tkání.^{61,62} Je nutné připomenout, že výzkum materiálů není založen pouze na studiu oxidů ceru, ale i ostatních sloučenin na bázi lanthanoidů. Podstatná část odborníků se taktéž věnuje např. Y_2O_3 , Dy_2O_3 , Yb_2O_3 , jejichž přítomnost v pevných látkách přispívá ke zlepšení mechanických vlastností (houževnatosti, pevnosti v tlaku, zhutnění apod.). Např. čínská studie z roku 2017 jasně prokázala zvýšení tepelné odolnosti i vysokotlaké komprese v závislosti na rostoucím obsahu Sm_2O_3 a La_2O_3 ve spinelové keramice.⁶³ Studium oxidů vzácných zemin se setkává s příznivými výsledky v široké oblasti výzkumu a lze očekávat stále nové poznatky, které jistě nezpochybní kvalitu diskutovaných sloučenin.

2.5 Vlastnosti anorganických pigmentů

Má-li být materiál zařazen do skupiny barevných pigmentů, je třeba, aby splňoval následující kritéria. Především se musí projevovat **barevným odstínem**, který souvisí se schopností pigmentu absorbovat či rozptylovat (remise) dopadající záření. Je-li záření o celém rozsahu vlnové délky viditelného záření pigmentem absorbováno, jeví se jako černý. Pokud je dopadající záření o tomto rozsahu vlnové délky odraženo, jedná se o bílý pigment. A konečně jedná-li se o částečný rozptyl a částečnou absorpci světla, je pigment barevný. Skutečnými nositeli barvy je systém elektronů schopných polarizace důsledkem dodání jisté formy energie (viditelné záření). Míra polarizace se pak odráží na schopnosti látky projevovat se určitou barvou. Konkrétně mohou být nositeli barvy atomy, ionty nebo jejich shluky, které jsou obecně nazývány chromofory. Barva pigmentu je z hlediska chemického složení dána i strukturním uspořádáním látky, tím se myslí přítomnost nečistot, intersticiálních atomů nebo výskytem vakancí. Chemická čistota je důležitá právě pro bílé pigmenty, kde se výskyt nežádoucích příměsí výrazně projeví na snížení bělosti.

Další důležitou vlastností pigmentů je jejich **reaktivita**, ať už s prostředím, do něhož jsou dispergovány, nebo s podkladem, na který jsou nanášeny. S reaktivitou souvisí specifikace daného pigmentu pro konkrétní použití. O kvalitě výsledného barevného efektu rozhoduje

kryvost. Tato charakteristika udává schopnost pigmentu, dispergovaného do pojiva, zakrýt podklad. V praktických příkladech je kryvost např. nátěru vyjádřena plochou, na kterou lze nanést 1 kg nebo 1 l nátěrové hmoty s dostatečným krytím. S touto vlastností nátěru je úzce spojena již zmíněná absorpce viditelného záření. Zejména je kryvost důležitá pro kvalitu bílých pigmentů, u nich k absorpci dochází jen velmi málo a to kvůli částicím, které se při několikanásobném zvětšení jeví jako průhledné. Krycí schopnost bílých pigmentů je tedy důsledkem mnohonásobného odrazu záření a lomem světla na mnoha fázových rozhraních. Tomuto jevu se říká difúzní rozptyl. Optické chování a teorie difúzního rozptylu vrstvy je popsáno Kubelka – Munkovou funkcí (rovnice 1). Ta definuje remisní stupeň neprůhledné vrstvy (β_∞) jako podíl dvou zavedených konstant, absorpční koeficient (k) a koeficient rozptylu (s). Matematické vyjádření funkce je pak následující:

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - \beta_\infty)^2}{2\beta_\infty} = F(\beta_\infty) \quad (R 1)$$

V případě převládající hodnoty absorpčního koeficientu k vůči rozptylu s u černých pigmentů je remisní stupeň nízký. Bílé pigmenty absorbují viditelné záření jen nepatrně, proto převládá hodnota rozptylového koeficientu s nad absorpčním koeficientem k . Poměr k/s je nižší a tedy remisní stupeň je vyšší. Je důležité zmínit, že oba zavedené koeficienty jsou závislé na vlnové délce použitého záření, krycí schopnost pestrých pigmentů se tedy v závislosti na použitém světle mění. Z toho důvodu je Kubelka – Munkova teorie využívána převážně pro bílé pigmenty. Koeficient rozptylu, tedy i krycí schopnost pigmentu je úzce spjatá s **indexem lomu** pigmentu. Je důležité, aby rozdíl indexu lomu pigmentu a indexu lomu pojiva byl co největší, jelikož větší rozdíl způsobí lepší kryvost nátěru. Kvalitní kryvé pigmenty, zejména bílé, jsou právě ty, jejichž indexy lomu jsou vysoké. V praxi je využita příznivá skutečnost, že bílý pigment tvořený směsí různě kvalitních látek o různých indexech lomu, má výsledný index lomu právě takový, jaký je index lomu nejkvalitnější složky.^{3,12,64}

2.5.1 Hodnocení barevnosti pigmentů

Nejjednodušší metodou zhodnocení barevnosti je využití lidského oka. Jak již bylo uvedeno, na výsledný barevný efekt má vliv i dopadající záření a jeho vlnová délka. Ačkoliv jsou nervová zakončení v oku velmi citlivá, nedokáže rozlišit záření o různých vlnových délkách, a proto vnímá barvu jako celek. Citlivost lidského vidění se navíc mění s přibývajícím věkem a nemalý vliv na subjektivním hodnocení odstínu má i pozadí sledovaného předmětu. Barevnost lze vizuálně hodnotit porovnáváním barevných vzorků se

standards. K tomuto způsobu je nutné mít k dispozici barevnou škálu standardů, které jsou přehledně seřazeny do atlasů barev (Munsellův, Ostwaldův).

K objektivnímu hodnocení barevnosti je nutné přistoupit tak, aby barevnost systému nebyla závislá na podmínkách pozorování. Je třeba zvolit striktní pravidla, vedoucí ke srovnatelným výsledkům měření barevnosti v kterémkoliv místě. Na základě několika studií doporučila mezinárodní komise pro osvětlování CIE světlo D, které nejlépe vystihuje denní světlo s teplotou barvy 6500 K. Nezávislé měření barevnosti je dáno i podmínkami pozorování, přesněji úhlem, při kterém dopadá záření na pozorovaný vzorek a úhlem, při kterém dopadá odražené záření na detektor. Existuje několik stanovených geometrií, přičemž optimální možností osvětlování a pozorování vzorku je pomocí integrační koule. Ta umožňuje osvětlovat i pozorovat barevný vzorek ze všech úhlů a jedná se o tzv. difúzní osvětlení.

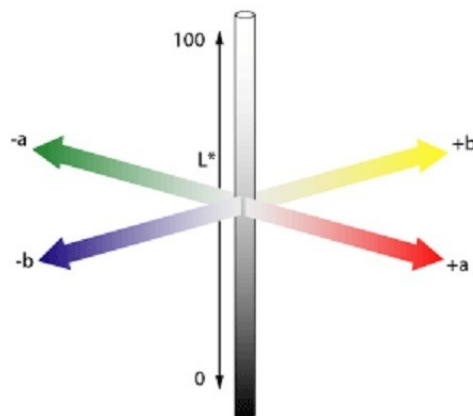
Aktuálně stále uznávaným systémem pro číselné označení barvy je prostor stejných barevných diferencí CIE $L^*a^*b^*$, jež byl využit i pro charakteristiku pigmentů v této práci. V tomto systému jsou na základě fyzikálního měření vyhodnoceny trichromatické složky X, Y, Z, které vyjadřují míru základních barev. Trichromatické složky jsou již každým pokročilým zařízením na měření barevnosti přepočteny na pravoúhlé souřadnice $L^* a^* b^*$.

$$L^* = 116 \cdot \left(\frac{100Y}{Y_0} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 \quad (\text{R } 2)$$

$$a^* = 500 \cdot \left[\left(\frac{X}{X_0} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (\text{R } 3)$$

$$b^* = 200 \cdot \left[\left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Z}{Z_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (\text{R } 4)$$

Veličiny X_0 , Y_0 , Z_0 jsou trichromatické složky použitého normovaného zdroje světla D65 s $Y_0 = 100$. Hodnota L^* je mírou jasu, souřadnice a^* a b^* vyjadřují barevný odstín. Schematicky jsou základní charakteristiky barevné vrstvy zobrazeny v Hunterově diagramu na obrázku 4.



Obr. 4: Hunterův diagram⁶⁵

Ze základních charakteristik barevné vrstvy lze stanovit celkovou barevnou diferencí (ΔE_{CIE}^*) mezi dvěma barvami.

$$\Delta E_{CIE}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (R 5)$$

Tato hodnota udává míru odlišnosti barvy vzorku od standardu, kterou lze postřehnout pouhým pozorováním. Hranici, kdy lze již vnímat barevnou odlišnost od dvou pozorovaných objektů, udává $1,5 \leq \Delta E_{CIE}^* \leq 3$. Hodnoty ΔL^* , Δa^* , Δb^* udávají rozdíl jednotlivých parametrů pro barevnou vrstvu vzorku a standardu (např.: $\Delta L^* = L^*_{VZOREK} - L^*_{STANDARD}$). Barvu lze číselně hodnotit také z hlediska sytosti (S) a odstínu (H°), a to převedením pravouhlých souřadnic na cylindrické (systém CIE LCH).⁶⁴

$$S = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (R 6)$$

$$H^\circ = \arctg \frac{b^*}{a^*} \quad (R 7)$$

2.5.2 Měření velikosti částic pigmentů

Anorganické pigmenty se ve velké míře vyskytují ve formě prášku. Ideální práškový materiál obsahuje pouze částice stejné velikosti, ve skutečnosti se reálný systém sestává z částic o daném rozpětí velikostí částic. Jedná se o pojem distribuce velikosti částic. Tento parametr je velmi důležitým kritériem práškových pigmentů, jelikož granulometrie má zásadní vliv na optické vlastnosti pigmentů. Je spjat s rozptylem světla na částicích, tedy vysoce ovlivňuje výslednou kryvost a barevnost. Dalším, neméně důležitým parametrem popisu částic je jejich tvar. Velikost a tvar částic práškového materiálu lze hodnotit

mikroskopickým měřením. Studium velikosti částic pomocí světelné mikroskopie poskytuje podrobné vlastnosti jednotlivých částic jako je povrch nebo přítomnost shluků. Mimo mikroskopické metody lze použít k určení distribuce velikosti částic i jednoduchou síťovou analýzu, sedimentační metody, ultrazvukové nebo laserové metody. Zvolení typu metody k určení granulometrie závisí na požadované velikosti částic, rychlosti stanovení nebo i nákladnosti zařízení. V předkládané diplomové práci byla využita právě laserová metoda na zjištění velikosti částic založená na ohybu a rozptylu monochromatického světla na částicích pohybujících se volně v kapalině. Pro anorganické pigmenty je vhodné, aby se velikost částic pohybovala v intervalu od 0,1 až 10 μm , proto je vhodné k určení distribuce velikosti částic pigmentů využít dostupnou laserovou techniku na Katedře anorganické technologie.⁶⁶

Měření pomocí laseru předpokládá interakci záření s kulovou částicí, na které se uplatňují následující děje. Interakce primárního záření s částicí způsobuje částečnou absorpci a částečný rozptyl světla, rozhodující je vlnová délka dopadajícího záření a průměr částice. V případě srovnatelného průměru částice s vlnovou délkou dopadajícího záření se uplatňuje Mieho rozptyl. Pokud je uvažován průměr částic větší než vlnová délka primárního záření, dochází k Fraunhoferovu ohybu.^{67,68}

Vzhledem k přítomnosti shluků ve zkoumaných pigmentech se využívá ultrazvuk k lepšímu rozptýlení. Výsledky měření distribuce velikosti částic mohou být prezentovány formou distribuční křivky, dále je možné odečíst charakteristické hodnoty d_{10} , d_{50} , d_{90} (velikost částic pro 10, 50 a 90 % naměřeného množství v μm). Hodnota SPAN informuje o monodisperzitě měřeného vzorku a je podílem rozdílu (d_{90} a d_{10}) a střední velikosti částic d_{50} . Mimo výše uvedených možností, jak uvádět distribuci velikosti částic, je možné prezentovat výsledky pomocí histogramu, u něhož lze jasně hodnotit četnosti jednotlivých velikostních frakcí.^{64,66,69}

2.5.3 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza je metoda, díky které lze relativně přesně určit strukturu pevných látek a to proto, že každá krystalická látka má jedinečný fázový difraktogram, podle kterého je identifikována. Rentgenová difrakce je založena na interakci monochromatického rentgenového záření s pevným vzorkem, interakce vyvolá sekundární odraz záření, který se šíří vlnoplochami. Mezi rozptýlenými vlnami (celková difrakce) nastává interferenční jev,

který se projevuje jistou energií ve formě elektromagnetického vlnění s vlnovou délkou 0,1 nm, jež je zaznamenáván jako difrakční obraz.

Rentgenové záření vzniká emisí elektronů z katody, jež jsou urychleny napětím 5 – 80 kV. Nárazem elektronů na anodu jsou zabržděny a jejich kinetická energie se z 99 % mění na tepelnou a 1 % energie je přeměněno na rentgenové záření. Spektrum rentgenového záření má dvě složky, spojitou a charakteristickou. Spojité záření obsahuje všechny vlnové délky, vlnová délka charakteristické složky závisí na atomovém čísle prvku (anody). Mimo jiných komponentů se zařízení na rentgenovou analýzu sestává z rentgenové lampy, samotného vzorku a detektoru, z důvodu nadměrného zahřívání celého zařízení je nutné zmínit i chladicí okruh.

Celkovou difrakci lze popsat Braggovou rovnicí (rovnice 8). Tato rovnice vychází z představy, že dopadá-li svazek rovnoběžných paprsků rentgenového záření o vlnové délce λ pod úhlem Θ na soustavu mřížkových rovin vzdálených od sebe délkou d , pak se difraktované záření odráží pod stejným úhlem Θ od těchto rovin. Difrakce nastane, pokud se odražený paprsek od jedné mřížkové roviny zpozdí od paprsku odraženému od sousední mřížkové roviny o celý násobek n jeho vlnové délky λ .

$$2d \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda \quad (\text{R } 8)$$

d ...mezirovinná vzdálenost (Å)

Θ ...difrakční úhel

n ...celé číslo, násobek vlnové délky

λ ... vlnová délka rentgenového záření (Å)

Jak již bylo uvedeno, určení složení zkoumané látky je založeno na poskytnutí unikátních záznamů pro jednotlivé krystalické fáze, systém lze přirovnat k databázi otisků prstu. Z intenzity záznamu se dá vyhodnotit objemové zastoupení jednotlivých složek i vlastnosti struktury.^{70,71,72}

2.5.4 Žárová mikroskopie

Žárová mikroskopie je bezkontaktní technika, kterou lze využít ke sledování tvarových a objemových změn u pevných látek působením vysokých teplot. Zmíněnou metodou je možné zjistit chování různých materiálů. Žárový mikroskop simulující průmyslové podmínky termických reakcí zaznamenává průběh proměny tablety vzorku v závislosti na vzrůstající teplotě. Termické působení je zprostředkováno odporovým drátem (Kanthal), který přeměňuje

elektrickou energii na tepelnou. Průběh analýzy je snímán kamerou, která podrobně ukazuje tvarové a objemové změny. Výsledky měření jsou prezentovány jak formou snímků z kamery, tak zároveň mikroskopickou křivkou. Tato křivka reprezentuje charakteristické teploty, jež jsou typické pro zkoumaný materiál. Charakteristické body se stanoví z průsečíků tečen ke křivce, jejichž polohy určují jednotlivé oblasti křivky. Jedná se o teplotu **smršťování** T_1 (počáteční zmenšení tablety vzorku), teplotu **slinování** T_2 (zaoblení ostrých hran vzorku), teplotu **měknutí** T_3 (značné zakulacení vzorku), teplotu **tavení** T_4 (tableta vzorku má tvar polokoule) a konečně teplotu **tečení** T_5 , při které je tableta zcela rozprostřena na korundové podložce.^{73,74}

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

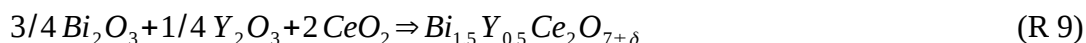
Oxid bismutitý	Bi_2O_3	Lachema Pliva, a.s., Brno
Oxid ceričitý	CeO_2	ML Chemica, Troubsko
Oxid praseodymu	Pr_6O_{11}	ML Chemica, Troubsko
Oxid neodymitý	Nd_2O_3	ML Chemica, Troubsko
Oxid samaritý	Sm_2O_3	ML Chemica, Troubsko
Oxid gadolinitý	Gd_2O_3	ML Chemica, Troubsko
Oxid terbia	Tb_4O_7	ML Chemica, Troubsko
Oxid dysprositý	Dy_2O_3	Alfa Aesar GmbH a CoKG, DE
Oxid holmitý	Ho_2O_3	ML Chemica, Troubsko
Oxid erbitý	Er_2O_3	Alfa Aesar GmbH a CoKG, DE
Oxid thulitý	Tm_2O_3	ML Chemica, Troubsko
Oxid yterbitý	Yb_2O_3	ML Chemica, Troubsko
Oxid lutecitý	Lu_2O_3	ML Chemica, Troubsko
Oxid yttritý	Y_2O_3	Alfa Aesar GmbH a CoKG, DE
Keramické olovnaté glazury	G05016	} Glazura s.r.o., Roudnice nad Labem
	G07016	
	G02816	
Keramické bezolovnaté glazury	P01691	} Glazura s.r.o., Roudnice nad Labem
	P07410	
Organické pojivo	Parketol lesklý	Balakom a.s., Opava
Dusičnan praseodymitý (pentahydrát)	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Acros Organics, USA
Dusičnan bismutitý (pentahydrát)	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Lachema Pliva a.s., Brno
Síran ceričitý (tetrahydrát)	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ML Chemica, Troubsko
Hydroxid sodný	NaOH	Penta s.r.o., Praha
Močovina	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Penta s.r.o., Praha
Kyselina fumarová	$(\text{CH})_2(\text{COOH})_2$	Acros Organics, USA
Difosforečnan tetrasodný	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Fosfa a.s., Břeclav

3.2 Použitá zařízení

Hmoždířový mlýnek Pulverisette 2	Fritsch, DE
Elektrická odporová pec	Clasic CZ s.r.o., Řevnice
Difraktograf stolní Miniflex 600	Rigaku, Japan
Sušárna UNB 400	Premed, PL
Granulometr Mastersizer 2000/MU	Malvern Instruments Ltd., GB
Laboratorní váhy KERN EG 420	KERN & Sohn, GmbH, DE
Birdův aplikátor (100 µm)	Cerdec Corp., USA
Keramický střep	Rako a.s., Rakovník
Žárový mikroskop EM201 do 1600 °C	Hesse Instruments, DE
Termostat s chlazením F34-HE	Julabo GmbH, DE

3.3 Příprava jednotlivých směsných oxidů lanthanoidů keramickým způsobem

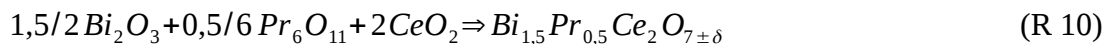
Pro přípravu směsného oxidického pigmentu $\text{Bi}_{1,5}\text{Ln}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ se zastoupením 12 možných prvků z řady lanthanoidů byla využita keramická metoda, založená na reakci výchozích oxidů v pevné fázi. Příprava směsného pigmentu s obsahem jednotlivého lanthanoidu vycházela z jeho příslušného oxidu, dále z oxidů Bi_2O_3 a CeO_2 . Reakci pro pigment s ytriem uvádí rovnice 9.



Navážky jednotlivých výchozích látek byly vypočteny ze základních syntézních rovnic s předpokladem hmotnosti produktu 25 g. Hmotnosti látek byly navažovány s přesností na 3 desetinná místa, jejich hodnoty uvádí tabulka 15 v příloze 1. K dosažení maximální homogenizace výchozích surovin bylo využito hmoždířového mlýnku Pulverisette 2 od firmy FRITSCH. Homogenizace trvala 15 min. Výchozí směs byla připravena ke kalcinaci při zvolených teplotách 800, 850, 900, 950, 1000 °C.

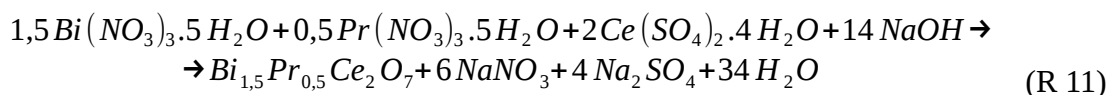
V případě pigmentu s praseodymem byla ověřena možnost zvýšení teploty kalcinace. Pro následné prozkoumání možných variant aplikace dostupnými technikami bylo nutné připravit směs oxidů ceričitého, oxidu bismutitého a oxidu praseodymu na základě rovnice 10 na celkovou hmotnost produktu 10 g. Postup přípravy odpovídá základní přípravě směsi

z výchozích oxidů uvedených výše. Tato směs byla připravena ke kalcinaci na teplotu 1050 °C, 1100 °C, 1150 a 1200 °C.



3.4 Příprava výchozí směsi pigmentu s praseodymem srážecí metodou

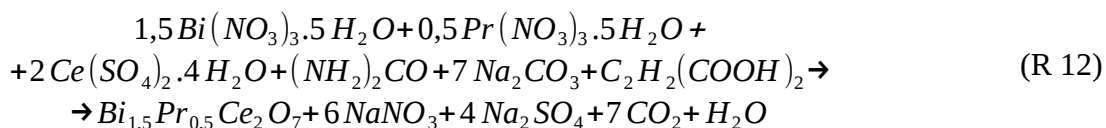
Srážecí metodou byl připraven pigment $Bi_{1,5}Pr_{0,5}Ce_2O_7$ z roztoků $Pr(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ a $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (rovnice 11). Srážecím činidlem byl roztok NaOH. Navážky jednotlivých látek byly vypočteny na základě rovnice s předpokládanou hmotností produktu 25 g.



Síran ceričitý tetrahydrát (26,045 g) byl za horka rozpuštěn v 90 ml horké destilované vodě. Dusičnan bismutitý pentahydrát (23,438 g) byl rozpuštěn ve 30 ml 65% horké HNO_3 i dusičnan praseodymu pentahydrát (6,716 g) byl rozpuštěn v 10 ml 65% horké HNO_3 . Roztoky solí byly smíseny, přičemž byly chlazeny v termostatu s chlazením na teplotu přibližně 10 °C. Za neustálého měření pH byl roztok srážen nasyceným roztokem NaOH až do pH = 9. Proces srážení byl přerušen až po 24 hodinách. Následovala filtrace sraženiny, důkladné promytí do neutrální hodnoty pH a sušení v sušárně při 103 °C. Připravený pigment byl kalcinován v intervalu od 800 do 1150 °C při teplotě vždy o 50 °C vyšší.

3.5 Příprava výchozí směsi pigmentu s praseodymem suspenzním mísením surovin (SMS)

V tomto případě se vycházelo z pevných skupenství látek uvedených v rovnici 12. Navážky odpovídající 25 g vzniklého produktu byly homogenizovány v porcelánové třecí misce. Přídavek 2,92 g močoviny, 0,83 g kyseliny fumarové, 23,9 g uhličitanu sodného a destilované vody podpořily vznik vhodně tekoucí směsi. Tato suspenze byla rozprostřena na vyhřátou ocelovou plotnu (350 – 400 °C) a za neustálého míchání prohřívána až do odpaření veškeré vlhkosti. Vzniklý prášek byl zchlazen při laboratorní teplotě a pak znovu homogenizován před vstupem do elektrické pece. Kalcinace proběhla za stejných teplot jako u srážecí metody, tedy pro 800, 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150 °C.



3.6 Kalcinace připravených směsí a jejich následné zpracování

Kalcinace byla realizována v laboratorní elektrické odporové peci, konkrétně byla uskutečněna v korundových kelímcích. Rychlost ohřevu v peci byla $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, přičemž setrvání směsi při maximální teplotě bylo 2 hodiny. Po kalcinaci následovalo zchladnutí při laboratorní teplotě a pak opět homogenizace produktu, tentokrát v porcelánové třecí misce do známek homogenity posouzené vizuálně.

Pigmenty s obsahem jednotlivých lanthanoidů připravené keramickou metodou byly připraveny k testování velikosti částic a dále byly aplikovány do pojivových systémů. Pokud se jedná o aplikaci do organického systému, jednalo se o přípravu nátěrů v plném tónu. Aplikace pigmentů do glazury byla náročnější v tom smyslu, že bylo nutné nejprve určit nejvhodnější typ glazury a také optimální poměr směsi pigmentu a glazury.

Barevně zajímavý pigment s praseodymem připravený srážením i suspenzním mísením surovin byl po kalcinaci směřován k sérii identických metod jako u přípravy pigmentu keramickým způsobem. Avšak bylo nutné po opětovné homogenizaci jednotlivé vzorky pigmentů při daných teplotách důkladně promýt horkou destilovanou vodou, aby byla prokázána úplná nepřítomnost zbytkových síranů a dusičnanů. Promývání bylo ukončeno až pro zcela neutrální filtrát. Po usušení pigmentů v sušárně při $103 \text{ }^\circ\text{C}$ následovala série testování. V případě aplikace pigmentu do organického systému, se jedná opět o nátěry v plném tónu. Jedná-li se o vnášení do glazury, jde již o konkrétní poměr složení, který odpovídal 12,5% obsahu pigmentu ve zvolené glazuře G07016.

3.7 Měření velikosti částic připravených pigmentů

Měření velikosti částic pigmentů bylo prováděno na základě difrakce laserového paprsku na jednotlivých částicích vzorků na přístroji Mastersizer 2000/MU. V tomto přístroji je velikost částic určována pomocí dvou záření, a to červeného He – Ne laseru s vlnovou délkou 633 nm a modrého s vlnovou délkou 466 nm. Přístroj dokáže měřit v rozsahu $0,02 - 2000 \text{ }\mu\text{m}$. Vzhledem k tomu, že průměr částice pigmentů je větší než vlnová délka použitých záření, byla při měření uplatňována teorie Fraunhoferova ohybu. Samotná příprava vzorku k měření spočívala v důkladném rozetření 0,4 g pigmentu v achátové třecí misce a poté v jeho

rozptýlení ve 40 ml $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ o koncentraci 0,15 g/l. Následovalo rozptýlení částic v ultrazvukové vaně po dobu 2 min. Pak byla suspenze převedena do 800 ml destilované vody s přídavkem smáčedla 4,8 ml $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ o koncentraci 3 g/l. Množství suspenze odpovídalo 12 % zatemnění komory. Před vlastním měřením byla směs pomocí ultrazvukového generátoru opět rozptylována 2 min. Měření probíhalo při nastavených otáčkách 2200/min. Granulometr Mastersizer poskytl výsledky v podobě distribuční křivky a formou středních hodnot d_{10} , d_{50} , d_{90} .⁶⁴

3.7.1 Aplikace pigmentů do organického pojivového systému

Směsné oxidické pigmenty připravené reakcí v tuhé fázi, srážením a suspenzním mísením surovin byly po rozetření v třecí misce připraveny ke stahovací zkoušce, která poskytuje objektivní posouzení barevné vrstvy. Samotná příprava vzorku nátěru spočívá ve vytvoření tenké vrstvy nátěru pomocí Birdova aplikátoru. Množství pigmentu (asi 1 g) bylo rozetřeno v achátové třecí misce a následně rozptýleno v organickém laku (asi 2 ml), s cílem vytvořit vhodnou viskózní suspenzi. Tato suspenze byla Birdovým aplikátorem rozetřena (tloušťka 100 μm) na hladký povrch (lesklý papír).⁶⁴ Tento postup byl proveden u všech pigmentů, včetně standardů (směsný oxid bez lanthanoidu připravený keramickým způsobem při dané teplotě). Po úplném zaschnutí nátěru při laboratorní teplotě (24 hodin) byly vzorky připraveny k proměření barevnosti. Výsledky měření jsou prezentovány formou grafů a^* – b^* , přičemž jednotlivé pigmenty byly porovnány se standardem (pigment bez lanthanoidu) při dané teplotě. Barevné odstíny pigmentů byly přehledně seřazeny do vzorníku uvedeného v příloze 2 (obr. 14).

3.7.2 Aplikace pigmentů do keramické glazury

Dalším kritériem hodnocení připravených pigmentů bylo prověřit jejich chování v přítomnosti s keramickou glazurou. Jelikož připravené pigmenty odolávaly vysokému termickému prostředí během kalcinace bez většího spékání, nabízí se možnost aplikace do keramických glazur. Pro 12 vzorků pigmentů se zastoupením lanthanoidů připravených keramicky bylo vybráno 5 keramických glazur, charakteristiku glazur uvádí tabulka 2. Připravená suspenze sestávající ze směsi pigmentu, glazury a destilované vody byla nanášena na keramický stěp při zvoleném hmotnostním poměru pigment/glazura: 1/9. Toto testování bylo provedeno u všech pigmentů s kalcinací 800 °C včetně standardu při odpovídající teplotě s cílem vybrat nejvhodnější typ glazury. Rozhodnutí o nejvhodnější glazuře bylo založeno

na proměření barevných vlastností vrstvy, její termické stabilitě ve směsi s pigmenty a v neposlední řadě na celkovém vizuálním zhodnocení. Byla vybrána nejvhodnější glazura G07016.

Tabulka 2: Charakteristika vybraných glazur

	Bezolovnaté glazury		Olovnaté glazury		
Označení	P01691	P07410	G05016	G07016	G02816
Teplotní rozsah výpalu [°C]	1040 – 1160	980 – 1120	950 – 1000	940 – 1000	920 – 980
Vybraná teplota glazování [°C]	1050	1050	1000	1000	950
Obsah PbO [%]	-	-	34,2	52,6	51

Podrobná příprava směsi ke glazování byla založena na přesném navážení barevného pigmentu (0,1 g) a jednotlivé glazury (0,9 g). Po důkladném rozetření všech práškových materiálů ve třecí misce byla směs homogenizována. Bylo přidáno 1,25 ml destilované vody a řádně zhomogenizováno. Připravená suspenze byla štětcem rovnoměrně nanášena na stěp o ploše cca 4 cm². Nanášená vrstva byla ponechána 24 hodin při laboratorní teplotě k důkladnému proschnutí. Keramické stěpy byly kalcinovány v elektrické peci s rychlostí ohřevu 10 °C/min podle typu nanášené glazury po dobu 15 minut při teplotě glazování.

Po určení nejvhodnější z dostupných glazur následovalo zjištění optimálního hmotnostního zastoupení pigmentu v glazuře G07016 dle míry sytosti výsledného krytí. Pro tento úkol byl vybrán pigment s obsahem holmia. Samotné provedení bylo uskutečněno přípravou řady s rostoucím obsahem pigmentu v glazuře (2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20 hm. %). Opět byly keramické stěpy vysušeny a glazovány při teplotě stanovené pro glazuru G07016. Efektivita hmotnostního poměru byla zvolena na základě změření barevnosti a sestavením Kubelka-Munkovy funkce. Nejefektivnější byl vzorek s obsahem 12,5 hm. % pigmentu. Na základě tohoto výsledku byly následně připraveny aplikace s 12,5% obsahem pigmentu s glazurou G07016 pro všechny pigmenty připravené jak keramickým způsobem, tak srážením, tak suspenzním mísením surovin.

3.8 Měření barevnosti aplikovaných pigmentů

V rámci různého složení pigmentů, připravených při zvolené metodě a teplotě kalcinace, byly testovány barevné vlastnosti těchto jednotlivých pigmentů aplikovaných do organického pojiva a anorganických glazur. Testováním barevných vlastností se rozumí zjišťování krycí schopnosti nátěru, odstínu, jasu a sytosti. Tyto parametry byly měřeny u všech vzorků při dané teplotě výpalu spektrofotometrem Colour Quest XE. Tento přístroj vyhodnocuje měření za základě odraženého světla od barevných neprůhledných povrchů. Použitým zdrojem světla je normalizované denní světlo s označením D65, měřicí otvor s průměrem 8 mm a dále byla využita geometrie měření $d/8^\circ$. Spektrofotometr vyhodnocuje barevnost pomocí trichromatických složek, ze kterých dále lze vypočítat souřadnice L^* , a^* , b^* . Tyto souřadnice jsou nezbytnými parametry pro objektivní hodnocení barevnosti prostorem stejných barevných diferencí CIE $L^*a^*b^*$. K získání kvalitních výsledků testování je nezbytné kalibrovat přístroj před každým měřením⁶⁴.

3.9 Měření fázového složení pigmentů s praseodymem

Analýza fázového složení byla provedena pouze u vzorků pigmentů s praseodymem ($\text{Bi}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$) připravených klasickou keramickou metodou, srážením a suspenzním mísením surovin. K tomuto testování bylo využito zařízení: stolní Difraktograf Miniflex 600 od firmy Rigaku. V tomto zařízení je rentgenové záření produkováno Cu_β lampou a detekce je zprostředkována polovodičovým detektorem typu D/tex Ultra High-speed 1D. Měření bylo uskutečněno při vlnové délce záření $K_{\alpha 1} = 1,541 \text{ \AA}$ a $K_{\alpha 2} = 1,544 \text{ \AA}$. Rozsah měření byl od 10° do 80° při úhlu 2Θ , při maximálním napětí $U_{MAX} = 40 \text{ kV}$ a proudu $I = 15 \text{ mA}$. Geometrie difraktometru je založena na sestavě, kdy se vzorek práškového materiálu otáčí v dráze rentgenového paprsku pod úhlem Θ , zatímco rentgenový detektor je ve stacionární poloze a shromažďuje difrakční záření. Pro určení správného fázového složení bylo využito databáze ICCD PDF2, která nabízí kromě analýzy látek i výpočet mřížkových parametrů a určení velikosti krystalů. Součástí identifikace vzorků bylo i určení krystalografické soustavy a prostorových grup jednotlivých pigmentů.

3.10 Žárová mikroskopie

Žárovou mikroskopií byly testovány tři vzorky pigmentů s praseodymem, vždy byl zvolen jeden zástupce z využitých metod přípravy. Volba vzorků byla založena na barevných

vlastnostech zmíněných pigmentů, především se jednalo o takové vzorky, které disponovaly nejvyšší hodnotou sytosti a zároveň nejnižší hodnotou jasu. Konkrétně byla termická stabilita proměřována u pigmentu připraveného keramickým způsobem při teplotě 1200 °C, dále pro pigment připravený srážením s kalcinací při teplotě 1050 °C a konečně pro pigment připravený suspenzním mísením surovin s kalcinací 1150 °C.

Pro vlastní testování byl využit žárový mikroskop s automatickou obrazovou analýzou EM-201. Vývin tepla je zajištěn elektrickým topným tělesem ze superkanthalu (MoSi_2), jehož limitní hranice ohřevu je 1600 °C. Maximální rychlost ohřevu do teploty 1400 °C je 80 °C/min, do teploty 1600 °C je rychlost 50 °C/min. Měřený vzorek je v cele osvětlován a jeho tvarové a objemové změny během testování jsou zaznamenávány kamerou. Celý systém je chlazen okruhem chladící vody.⁷⁴

Příprava vzorku k měření byla založena na důkladném rozetření požadovaného množství pigmentu v achátové třecí misce. Bylo přidáno několik kapek ethanolu, opět rozetřeno a následně vpraveno do válcového otvoru pomocné destičky. Díky udusání připravené směsi a závěrečnému vysunutí pomocí aplikátoru byla vytvořena tableta příslušného vzorku, jež byla umístěna na korundovou podložku. Systém byl umístěn do měřící cely a byla zahájena analýza termické stability s rychlostí ohřevu 10 °C/min do teploty 1500 °C. Analýza byla ukončena po dosažení maximální nastavené teploty. Výsledky analýzy byly zprostředkovány záznamem snímků z kamery a formou žárově mikroskopické křivky.

4 Diskuse

Na základě výše uvedených postupů byly připraveny keramickým způsobem pigmenty typu $\text{Bi}_{1,5}\text{Ln}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$, jejichž složení se lišilo přítomným lanthanoidem. Výchozími sloučeninami pro tento způsob přípravy byly oxidy. Následovala série testování připravených pigmentů ve smyslu jejich uplatnění v možných aplikacích. Jednalo se o zjištění nejvhodnějšího pojiva, optimálního obsahu pigmentu v tomto pojivu a ověření možnosti přípravy barevných nátěrů. Jak již bylo uvedeno, cílem bylo zvolit glazuru, která u většiny pigmentů vytvoří kvalitní povrch. Barevné vlastnosti byly proměřovány na přístroji Colour Quest XE za stejných podmínek, jako byly proměřovány vzorky po aplikaci do organického pojiva.

Zásadní vliv na určení keramické glazury měly barevné souřadnice a^* , b^* . Použité dva typy bezolovnatých glazur se jevily společně s pigmenty jako bílé, a tedy barevně nezajímavé. Co se týká olovnatých glazur, společně s pigmenty vytvářely většinou žluté netransparentní odstíny, avšak lišily se kvalitou povrchu. Povrch aplikace byl posuzován vizuálně. Glazura G02816 s velkou skupinou pigmentů tvořila pórovitý a nesouměrný povrch v porovnání s ostatními. Glazura G05016 naopak poskytovala povrch mírně popraskaný. Na základě všech oblastí hodnocení byla zvolena jako nejvhodnější glazura **G07016**.

U pigmentů byla sledována také jejich kvalita, a to s ohledem na distribuci velikosti částic. Vzhledem k výsledkům měření a subjektivnímu pozorování bylo rozhodnuto, že následující práce se bude zabývat směsným pigmentem s praseodymem. Toto rozhodnutí se opírá o vlastnosti, kterými praseodym v pigmentu vybočoval od charakteru ostatních lanthanoidů ve struktuře. Zejména se jedná o odlišný barevný odstín směřující k červenohnědé barvě, oproti zbývajícím z řady lanthanoidů, jež poskytovaly světle žluté až žlutozelené zbarvení. Proto se nabízela možnost zvýšení teploty kalcinace pro přípravu zmíněného pigmentu keramickým způsobem a zvolení dalších způsobů přípravy, při nichž jsou využity sírany a dusičnany jako výchozí látky. Tyto vzorky byly sledovány z pohledu struktury rentgenovou difrakcí a opět využity pro vybarvování pojivových systémů, jež byly objektivně zhodnoceny systémem CIE $L^*a^*b^*$.

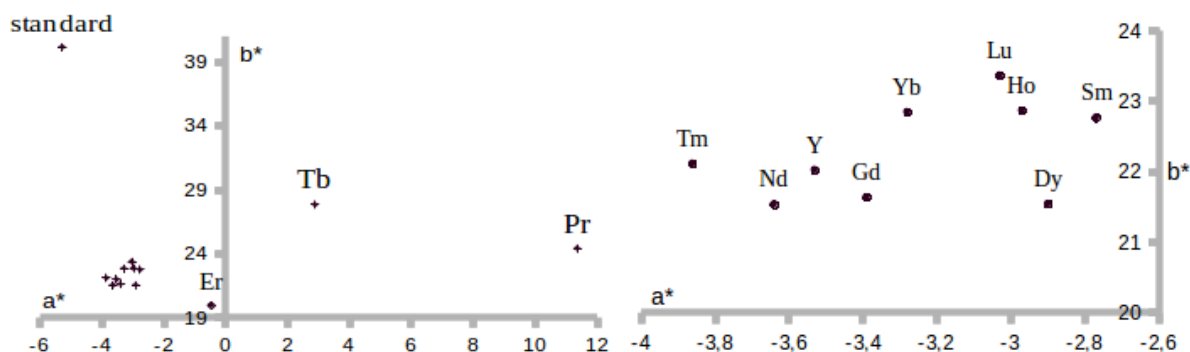
V následujících oddílech jsou dílčí úkoly rozděleny nejprve pro skupinu pigmentů s různými lanthanoidy a dále se kapitoly věnují barevně zajímavému pigmentu s praseodymem.

4.1 Vliv lanthanoidu a podmínek kalcinace na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_{1,5}\text{Ln}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených keramickým způsobem

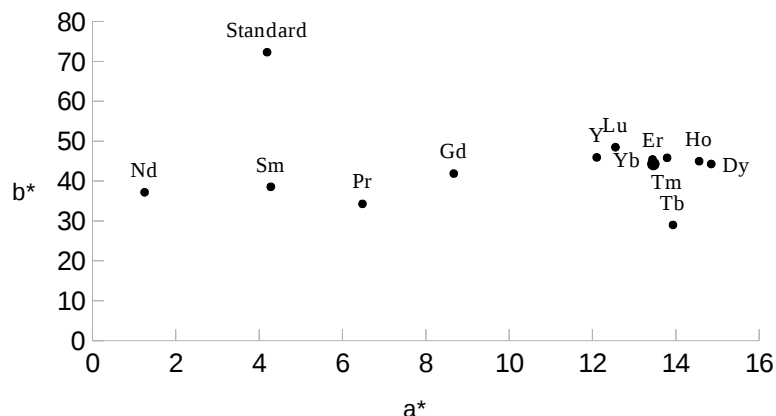
4.1.1 Vliv teploty výpalu 800 °C na barevnost pigmentů s lanthanoidy

Nejnižší teplota kalcinace pro přípravu pigmentu byla 800 °C. V následujících diagramech a^* b^* pro aplikaci do glazury G07016 je na první pohled zřetelný výskyt většiny pigmentů ve druhém kvadrantu barevného diagramu. Kladnou souřadnicí a^* se liší pouze pigmenty s Pr a Tb. Pro všechny pigmenty platí kladná souřadnice b^* , jež se projevuje přispěním žlutého tónu. Pigmenty obsahující ve své struktuře Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, Y se vyskytují v oblasti diagramu, kde se souřadnice a^* pohybuje v rozmezí hodnot -3,86 až -2,77 a zároveň souřadnice b^* nabývá hodnot od 21,53 do 23,36. Všechny tyto sloučeniny tedy spadají do oblasti se zelenožlutým odstínem. V případě aplikace pigmentů do glazury se od ostatních vzorků mírně liší pigment s erbiem, jehož barevný odstín je téměř čistě žlutý s hodnotou jasu 90,32 a sytosti 19,95. Protikladem jsou pigmenty s terbiem a praseodymem, jak je vidět z diagramů (Graf 1a). Pigment s Tb směřuje více do žluté oblasti a pigment s Pr naopak do červeného odstínu ($H^\circ = 65,02^\circ$). Tento tmavý pigment také disponuje nejnižší hodnotou jasu ($L^* = 78,72$).

Kalcinace při 800 °C způsobila po aplikaci pigmentů do organického pojiva odlišné výsledky (graf 2). V tomto případě se všechny pigmenty projevují červenožlutým odstínem. Nejvíce červený je pigment s yterbiem, naopak nejméně červený pigment s praseodymem. Organické nátěry mají menší jas než keramické povrchy a jsou též sytější. Výsledky měření částic pigmentů uvádí rozsah střední velikosti přibližně od 1,0 do 1,7 μm (tabulka 16 v příloze 3).



Graf 1 (a;b): Aplikace pigmentů do keramické glazury – 800 °C (1 b – detailnější pohled)



Graf 2: Aplikace pigmentů do org. pojiva – 800 °C

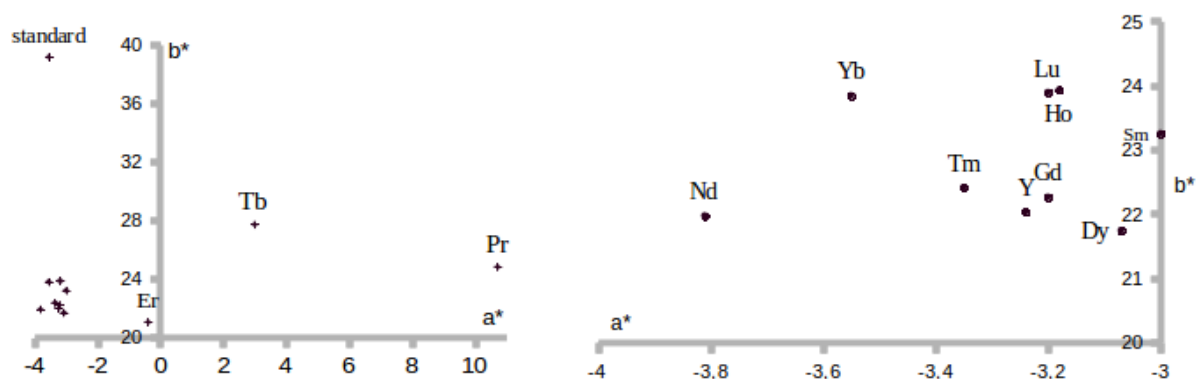
Tabulka 3: Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickým způsobem (800 °C)

800 °C	Organické pojivo					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
Standard	97,27	4,19	72,28	72,40	86,68	101,52	-5,28	40,15	40,50	97,49
Pr	79,31	6,48	34,28	34,89	79,30	78,72	11,37	24,41	26,93	65,02
Nd	86,97	1,25	37,17	37,19	88,07	87,71	-3,64	21,53	21,84	99,60
Sm	85,92	4,28	38,54	38,78	83,66	90,6	-2,77	22,76	22,93	96,94
Gd	81,64	8,67	41,86	42,75	78,30	90,97	-3,39	21,63	21,89	98,91
Tb	62,53	13,93	28,99	32,16	64,34	87,38	2,88	27,84	27,99	84,09
Dy	78,75	14,85	44,26	46,68	71,45	90,81	-2,9	21,54	21,73	97,67
Ho	78,28	14,56	44,96	47,26	72,06	90,23	-2,97	22,86	23,05	97,40
Er	81,31	13,46	44,25	46,25	73,08	90,32	-0,46	19,94	19,95	91,32
Tm	80,56	13,79	45,80	47,83	73,24	91,2	-3,86	22,11	22,44	99,90
Yb	80,41	13,44	45,41	47,36	73,51	90,73	-3,28	22,84	23,07	98,17
Lu	81,59	12,55	48,47	50,07	75,48	90,7	-3,03	23,36	23,56	97,39
Y	82,28	12,10	45,92	47,49	75,24	91,31	-3,53	22,02	22,30	99,11

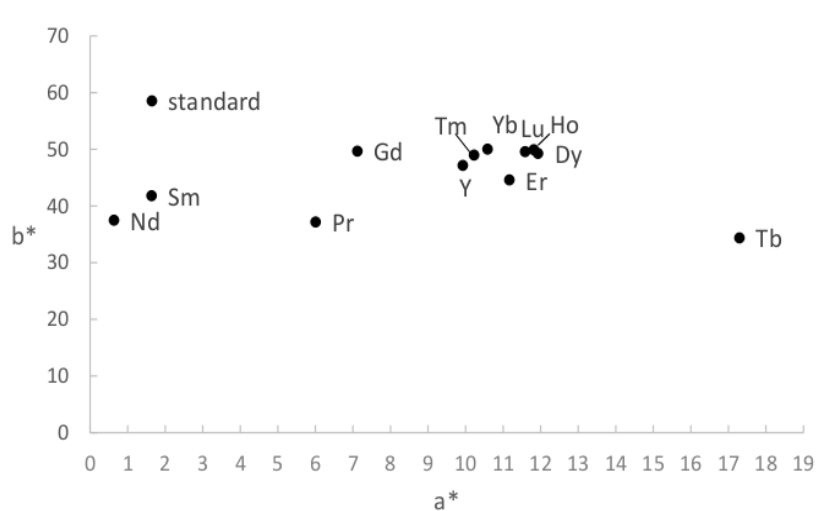
4.1.2 Vliv teploty výpalu 850 °C na barevnost pigmentů s lanthanoidy

Teplota kalcinace zvýšená o 50 °C nepřinesla zásadnější změny co se týká barevnosti pigmentů po jejich aplikaci do keramické glazury (graf 3). Prvky praseodym a terbium poskytují žlutočervené odstíny. Jejich barevné souřadnice se výrazně neliší od umístění v diagramu při kalcinaci 800 °C. Výraznější posun k červenému odstínu byl zaznamenán pro pigment s Tb po aplikaci do organického laku z $a^* = 13,93$ na $a^* = 17,30$ (graf 4). Nejvýraznější posun naopak k menší hodnotě a^* byl zaznamenán oproti předchozímu případu u dysprosia z $a^* = 14,85$ na $a^* = 11,93$. Příspěvek žlutého odstínu vzrostl u všech pigmentů.

Sytost pigmentů je stejně jako u kalcinace při 800 °C vyšší u nátěrů než v keramických aplikacích. Hodnota úhlu odstínu je nejmenší u terbia ($H^\circ = 63,28^\circ$), stejně jako jas $L^* = 66,01$. Střední velikost částic se významně neodlišuje od předchozích výsledků, kdy rozměr polovičního množství částic nepřekračoval velikost 1,7 μm (tabulka 16 v příloze 3), a pohybuje se od $d_{50} = 1,05 \mu\text{m}$ pro Sm do $d_{50} = 1,68 \mu\text{m}$ pro Yb.



Graf 3 (a;b): Aplikace pigmentů do keramické glazury – 850 °C (3 b – detailnější pohled)



Graf 4: Aplikace pigmentů do org. pojiva – 850 °C

Tabulka 4: Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickým způsobem (850 °C)

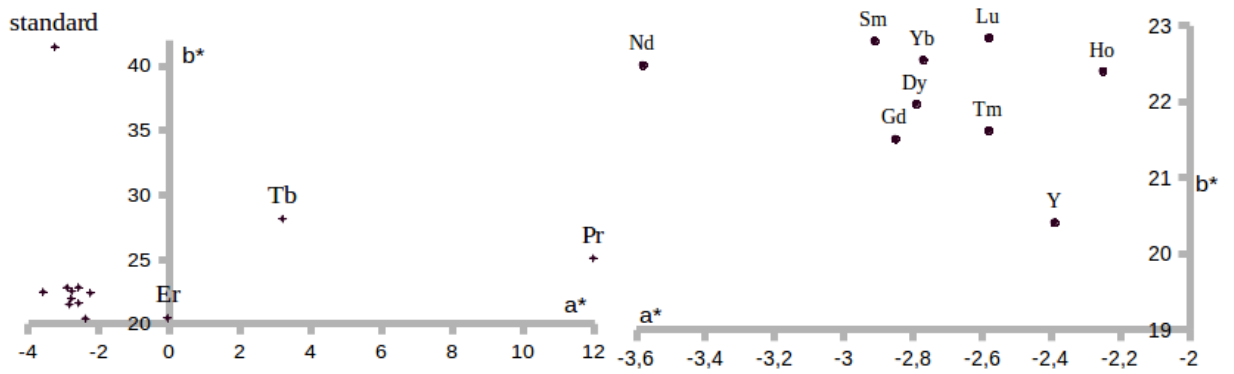
850 °C	Organické pojivo					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
Standard	85,71	1,65	58,53	58,55	88,39	88,16	-3,54	39,18	39,34	95,16
Pr	81,94	6,01	37,17	37,65	80,82	79,46	10,72	24,87	27,08	66,68
Nd	87,34	0,64	37,48	37,49	89,02	87,79	-3,81	21,97	22,30	99,84
Sm	88,09	1,64	41,81	41,84	87,75	90,70	-3,00	23,25	23,44	97,35
Gd	84,03	7,12	49,67	50,18	81,84	91,42	-3,20	22,26	22,49	98,18
Tb	66,01	17,30	34,36	38,47	63,28	87,19	2,99	27,75	27,91	83,85
Dy	81,84	11,93	49,27	50,69	76,39	91,19	-3,07	21,74	21,96	98,04
Ho	82,00	11,82	49,92	51,30	76,68	90,43	-3,18	23,93	24,14	97,57
Er	82,82	11,17	44,60	45,98	75,94	89,82	-0,39	21,10	21,10	91,06
Tm	83,16	10,23	48,98	50,04	78,20	90,94	-3,35	22,41	22,66	98,50
Yb	82,93	10,59	50,03	51,14	78,05	91,07	-3,55	23,84	24,10	98,47
Lu	82,12	11,59	49,58	50,92	76,84	90,72	-3,20	23,89	24,10	97,63
Y	83,71	9,93	47,14	48,17	78,10	91,03	-3,24	22,03	22,27	98,37

4.1.3 Vliv teploty výpalu 900 °C na barevnost pigmentů s lanthanoidy

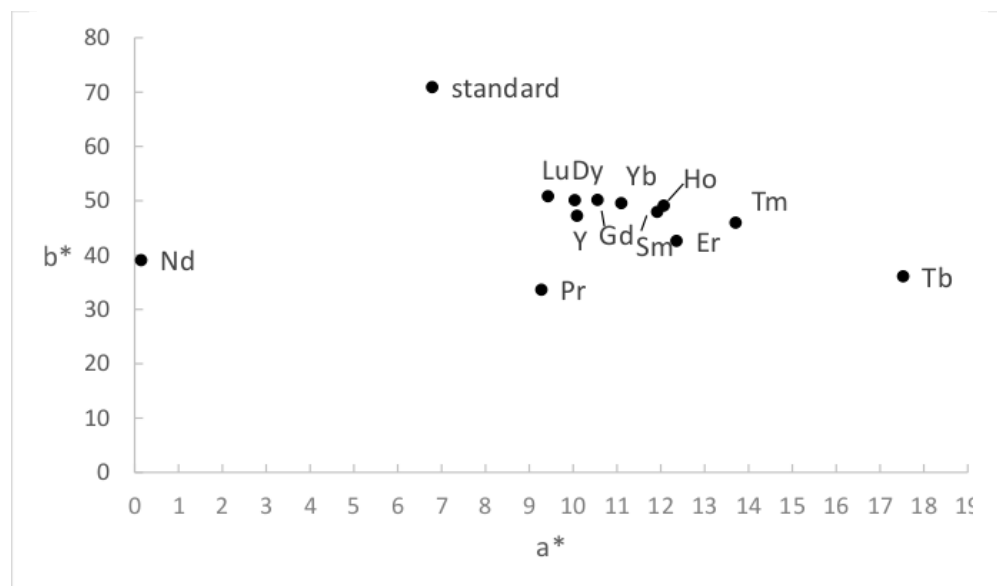
Výsledky další kalcinace práškových materiálů připravených keramickým způsobem již naznačují určitý barevný směr vybarvování jednotlivých prostředí. Ve srovnání s předcházejícími výsledky je vidět mírný, ale pravidelný posun všech dvanácti připravených pigmentů směrem ke kladné poloose a^* (graf 5). U aplikace pigmentů do organického pojiva (graf 6) není zřejmý nárůst červeného tónu tak, jako u keramické glazury. Připravené prášky jsou v organických nátěrech s narůstající teplotou žlutější (vzrůstá b^*). Stále však nejvyšší hodnotu b^* zaujímají standardy (vzorky bez oxidů Ln).

Konkrétně k teplotě kalcinace 900 °C lze potvrdit neměnnou polohu pigmentů s Nd, Sm, Gd, Dy, Yb, Lu, Tm, Y, Ho a Er v oblasti kladné poloosy b^* a záporné poloosy a^* v případě glazury. Nejnižší hodnota jasu i odstínu je pro pigment s praseodymem ($L^*=78,10$; $H^\circ=64,51^\circ$) a pro organické pojivo s pigmentem obsahujícím terbium ($L^*=66,61$; $H^\circ=64,09^\circ$). Tato skutečnost je zřejmá pro všechny použité kalcinační teploty.

Zvýšení teploty se úměrně projevuje na střední velikosti částic standardů, při teplotě 900 °C střední hodnota dosahuje 22,36 μm . Pro pigmenty jsou hodnoty d_{10} menší než 0,4 μm , d_{50} se pohybuje okolo 1,5 μm a konečné hodnoty d_{90} jsou menší než 10 μm (tabulka 16 v příloze 3).



Graf 5 (a;b): Aplikace pigmentů do keramické glazury – 900 °C (5 b – detailnější pohled)



Graf 6: Aplikace pigmentů do org. pojiva – 900 °C

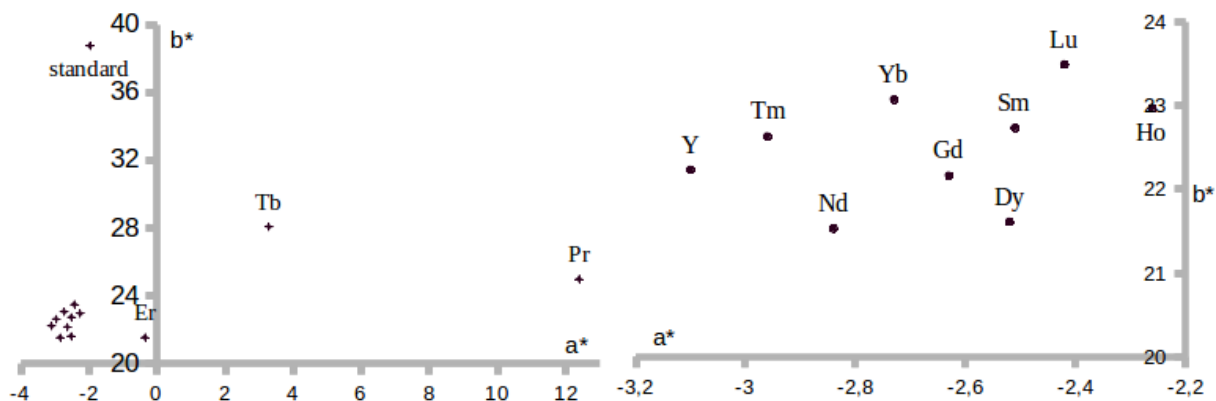
Tabulka 5: Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickým způsobem (900 °C)

900 °C	Organické pojivo					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
Standard	84,24	6,79	70,90	71,22	84,53	87,58	-3,25	41,48	41,61	94,48
Pr	77,00	9,28	33,62	34,88	74,57	78,10	11,96	25,09	27,79	64,51
Nd	87,50	0,15	39,06	39,06	89,78	87,57	-3,58	22,48	22,76	99,05
Sm	81,30	11,92	47,95	49,41	76,04	90,63	-2,91	22,80	22,98	97,27
Gd	81,87	10,56	50,14	51,24	78,11	90,47	-2,85	21,51	21,70	97,55
Tb	66,61	17,53	36,09	40,12	64,09	86,98	3,18	28,15	28,33	83,55
Dy	82,98	10,04	50,10	51,10	78,67	90,87	-2,79	21,97	22,15	97,24
Ho	81,19	12,07	49,10	50,56	76,19	89,30	-2,25	22,40	22,51	95,74
Er	81,92	12,36	42,60	44,36	73,82	89,03	-0,07	20,44	20,44	90,20
Tm	79,53	13,71	45,96	47,96	73,39	89,99	-2,58	21,62	21,77	96,81
Yb	83,11	11,10	49,54	50,77	77,37	90,16	-2,77	22,55	22,72	97,00
Lu	83,18	9,43	50,82	51,69	79,49	89,78	-2,58	22,84	22,99	96,44
Y	82,93	10,09	47,21	48,28	77,94	90,14	-2,39	20,41	20,55	96,68

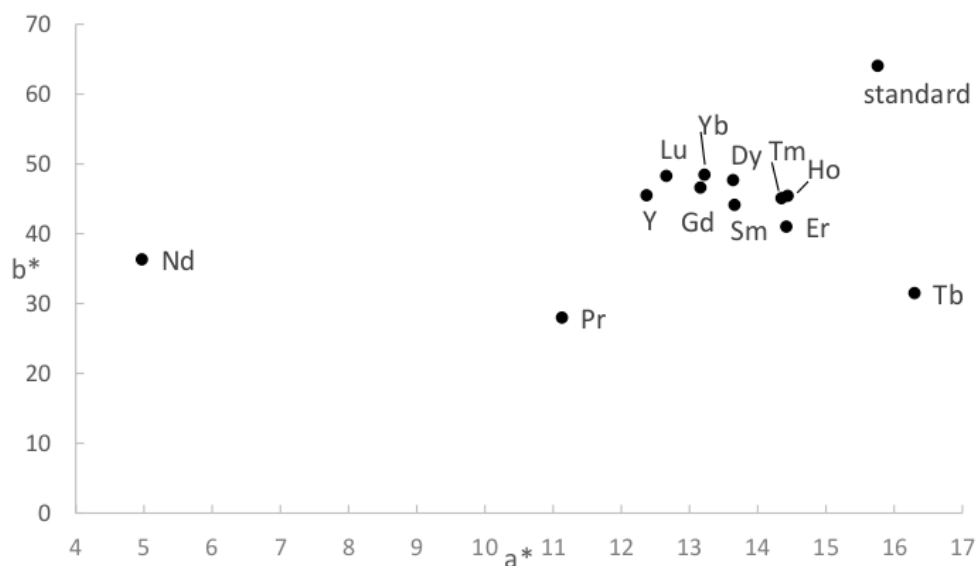
4.1.4 Vliv teploty výpalu 950 °C na barevnost pigmentů s lanthanoidy

Další zvýšení teploty kalcinace pro práškové materiály připravené keramickým způsobem nezpůsobilo žádnou výraznou změnu oproti nižším teplotám výpalu. V případě pigmentů vybarvujících glazuru lze uvést, že velká skupina lanthanoidů poskytuje zelenožluté zbarvení výsledného povrchu. Jedná se o kladnou souřadnici b* a zápornou souřadnici a*, vyjma již typického zbarvení keramické glazury s obsahem Pr a Tb. Stále se jeví více červenější pigment s praseodymem, jemuž odpovídá i nejnižší hodnota jasu ($L^* = 77,14$) se souřadnicemi $a^* = 12,39$ a $b^* = 24,99$. V organickém pojivu je zajímavé si povšimnout pozice standardu (graf 8). S narůstající teplotou výpalu dochází k nárůstu i červeného odstínu. Těmto vzorkům bez přítomnosti vzácných prvků také náleží ve všech případech i nejvyšší sytost, která se vzrůstající teplotou narůstá. Nejvyšší jas v prostředí organického pojiva přísluší pigmentu s neodymem.

Výstup z měření velikosti částic uvádí střední hodnotu d_{50} v rozsahu od cca 1,1 μm do 1,8 μm , nejvyšší hodnota d_{50} byla zaznamenána u terbia, jež činila 1,77 μm (uvádí tabulka 17 v příloze 3). Parametr SPAN je u všech měřených pigmentů menší než 6 a to i v případě kalcinací při nižších teplotách, tedy lze charakterizovat pigmenty jako monodisperzní.



Graf 7 (a;b): Aplikace pigmentů do keramické glazury – 950 °C (7 b – detailnější pohled)



Graf 8: Aplikace pigmentů do org. pojiva – 950 °C

Tabulka 6: Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickým způsobem (950 °C)

950 °C	Organické pojivo					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
Standard	72,84	15,76	64,05	65,96	76,18	86,00	-1,97	38,77	38,82	92,91
Pr	71,98	11,13	27,98	30,11	68,31	77,14	12,39	24,99	27,89	63,63
Nd	83,14	4,97	36,32	36,66	82,21	86,45	-2,84	21,53	21,72	97,51
Sm	79,19	13,66	44,13	46,20	72,80	90,04	-2,51	22,73	22,87	96,30
Gd	79,37	13,16	46,61	48,43	74,23	90,12	-2,63	22,16	22,32	96,77
Tb	62,79	16,30	31,49	35,46	62,63	86,20	3,28	28,09	28,28	83,34
Dy	80,09	13,64	47,68	49,59	74,04	90,06	-2,52	21,61	21,76	96,65
Ho	78,21	14,44	45,42	47,66	72,36	89,15	-2,26	22,97	23,08	95,62
Er	79,33	14,42	41,01	43,47	70,63	89,70	-0,35	21,54	21,54	90,93
Tm	78,76	14,35	45,08	47,31	72,34	90,29	-2,96	22,63	22,82	97,45
Yb	80,30	13,22	48,45	50,22	74,74	89,95	-2,73	23,07	23,23	96,75
Lu	80,70	12,66	48,27	49,90	75,30	89,41	-2,42	23,49	23,61	95,88
Y	81,07	12,37	45,49	47,14	74,79	90,80	-3,10	22,23	22,45	97,94

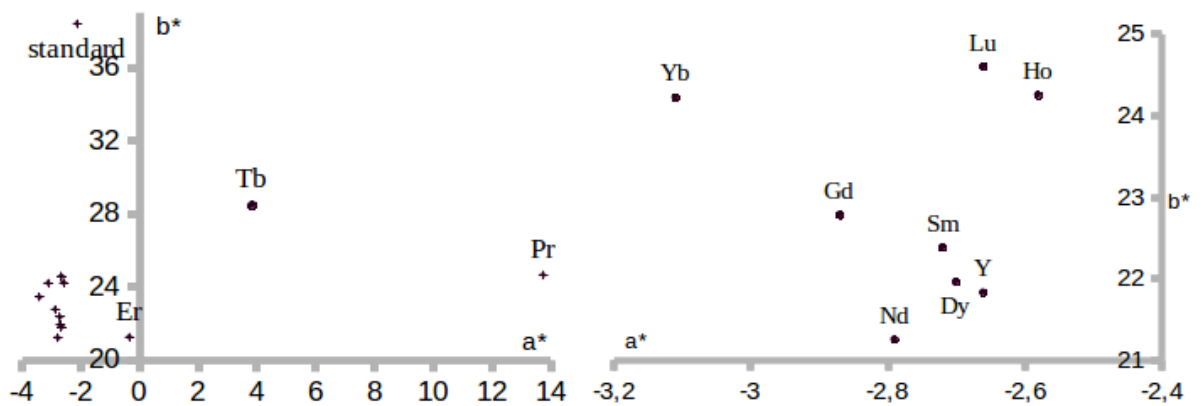
4.1.5 Vliv teploty výpalu 1000 °C na barevnost pigmentů s lanthanoidy

Poslední kalcinace připravených pigmentů keramickou metodou byla realizována při teplotě 1000 °C. Jelikož barevné vlastnosti glazovaných aplikací s pigmenty poskytovaly podobné výsledky, jak pro nižší kalcinační teploty, tak i pro nejvyšší teplotu výpalu, nebyla již realizována další kalcinace. Pro všechny pigmenty připravené keramickým způsobem aplikované do keramické glazury G07016 platí kromě pigmentů s Pr a Tb zelenožluté zbarvení. Hodnoty a^* pro tuto převažující skupinu se pohybují od -4 do 0, hodnoty b^* jsou zase v rozmezí cca 20 až 25. Pigmenty s praseodymem a terbiem zaujímají zajímavější odstíny červenohnědé barvy. Umístění pigmentů v diagramu uvádí graf 9.

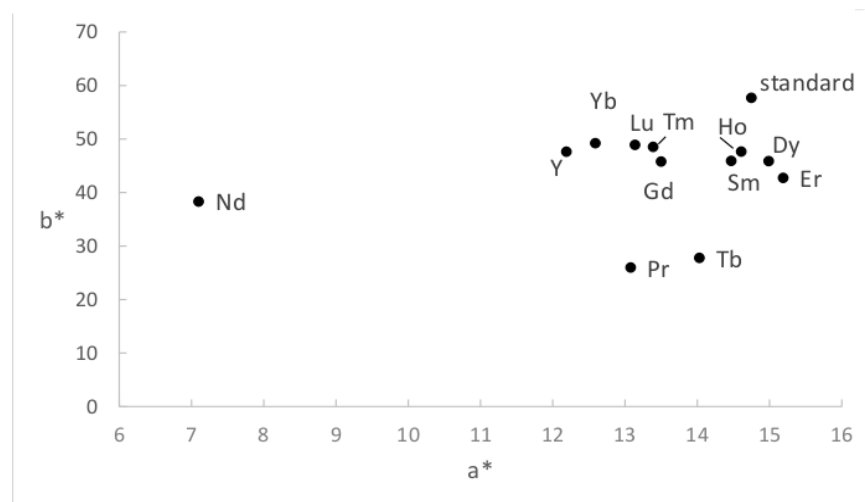
Co se týká vlastností barevných vrstev pigmentů v organickém pojivu, je vidět, že se poloha bodů v diagramu přibližuje stále více k narůstající hodnotě a^* (graf 10). Nejžlutější je stále pigment bez obsahu vzácných prvků s nejvyšší sytostí. Nejvyšší jas má pigment s neodymem ($L^*= 83,14$), nejnižší jas má pigment s terbiem ($L^*= 62,79$). Z pohledu subjektivního hodnocení se stále jako nejvíce barevně zajímavý jeví pigment s praseodymem. Odlišuje se právě od většiny ostatních se žlutým odstínem.

Střední hodnota velikosti částic pro pigment s Pr podle tabulky 17 v příloze 3 je $d_{50} = 1,31 \mu\text{m}$, což je optimální hodnota použitelná pro různá vybarvovací prostředí.⁶⁴ Pro teplotu 1000 °C byla naměřena střední velikost částic pigmentů $d_{50} < 2 \mu\text{m}$, kromě prášků

s Yb, Lu a Y. Hodnoty d_{90} dosahují s rostoucí kalcinační teplotou stále větších rozměrů, a v případě pigmentu s ytriem disponují velikostí dokonce 24,42 μm . Granulometrie pigmentů bez přítomnosti lanthanoidů se vzrůstající teplotou také výrazně roste, tato skutečnost je potvrzena i obtížnějším rozměňováním vzorků v achátové třecí misce. Tento fakt potvrzují i výsledky středních velikostí, jež při kalcinaci 1000 °C dosahovaly hodnoty $d_{50} = 28,02 \mu\text{m}$ a $d_{90} = 87,53 \mu\text{m}$.



Graf 9 (a;b): Aplikace pigmentů do keramické glazury – 1000 °C (9 b – detailnější pohled)



Graf 10: Aplikace pigmentů do org. pojiva – 1000 °C

Tabulka 7: Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickým způsobem (1000 °C)

1000 °C	Organické pojivo					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
Standard	67,67	14,75	57,68	59,54	75,66	86,05	-2,12	38,39	38,45	93,16
Pr	65,65	13,08	25,98	29,09	63,28	75,38	13,75	24,67	28,24	60,87
Nd	80,62	7,10	38,31	38,96	79,50	86,67	-2,79	21,25	21,43	97,48
Sm	78,41	14,47	45,90	48,13	72,50	90,36	-2,72	22,38	22,54	96,93
Gd	78,05	13,50	45,77	47,72	73,57	90,42	-2,87	22,78	22,96	97,18
Tb	59,71	14,03	27,78	31,12	63,20	85,83	3,84	28,47	28,73	82,32
Dy	77,72	14,99	45,86	48,25	71,90	90,44	-2,70	21,96	22,13	97,01
Ho	78,69	14,61	47,65	49,84	72,95	89,33	-2,58	24,25	24,39	96,07
Er	78,65	15,19	42,72	45,34	70,43	89,41	-0,34	21,27	21,27	90,92
Tm	81,12	13,39	48,52	50,33	74,57	90,86	-3,42	23,48	23,73	98,29
Yb	81,73	12,59	49,22	50,80	75,65	90,02	-3,11	24,22	24,42	97,32
Lu	80,14	13,14	48,89	50,63	74,96	89,49	-2,66	24,60	24,74	96,17
Y	81,68	12,19	47,61	49,15	75,64	90,32	-2,66	21,83	21,99	96,95

4.2 Vliv praseodymu na vlastnosti pigmentu typu $\text{Bi}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$

4.2.1 Vlastnosti pigmentu s praseodymem připraveného keramickým způsobem

Na základě výsledků měření barevnosti připravených pigmentů, rozsahu velikosti částic a subjektivního posouzení bylo další studium zaměřeno na barevně zajímavý pigment s praseodymem. V této kapitole jsou sjednoceny výsledky testování vybraného pigmentu a byla ověřena možnost navýšení kalcinační teploty až k 1200 °C.

Distribuce velikosti částic pro pigmenty s Pr (keramický způsob přípravy)

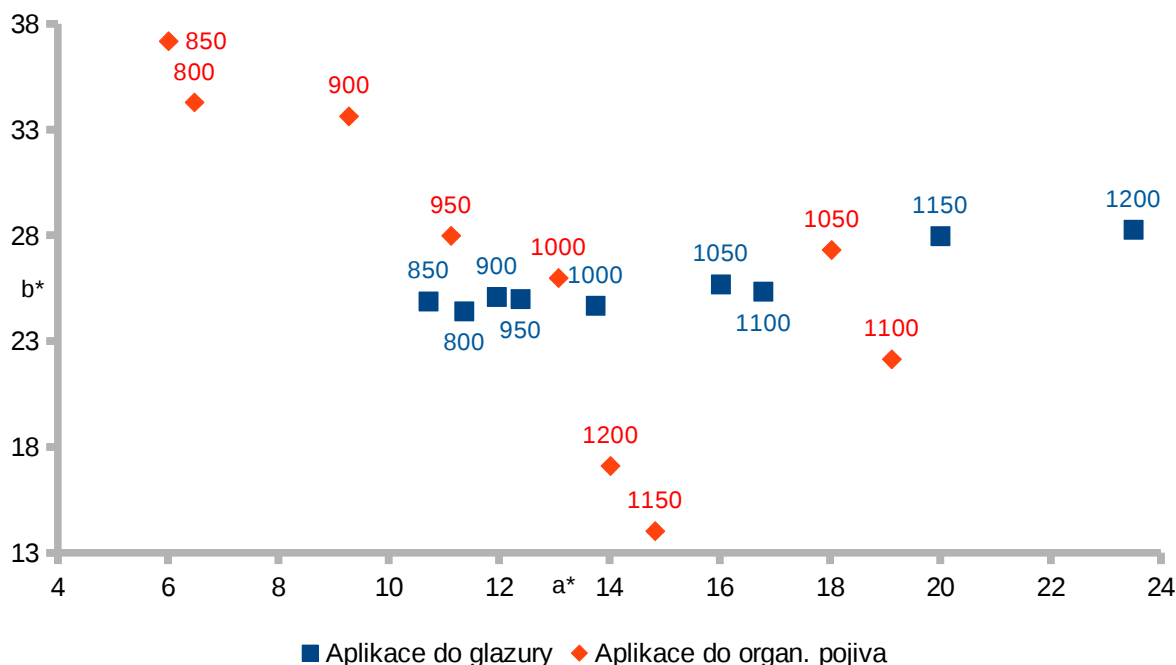
Tabulka 8 uvádí vliv teploty kalcinace na velikost částic daných vzorků připravených keramickým způsobem. Poslední sloupec uvádí kritérium SPAN, které blíže charakterizuje monodisperzitu částic ve vzorku. Při přípravě vzorků k měření na přístroji Mastersizer se jasně projevoval vliv kalcinační teploty na zrnitost barevného pigmentu. Tím je myšleno zhoršující se rozmělnování vzorků v achátové misce kalcinovaných při vyšších teplotách. Důkazem jsou i výsledky uvedené v tabulce 8, při nejnižším kalcinačním stupni je jak střední hodnota nejnižší $d_{50} = 1,01 \mu\text{m}$, tak i $\text{SPAN} = 4,77$. Optimální střední velikost částic je podle měření vhodná do teploty 1050 °C, kdy je $d_{50} < 1,5 \mu\text{m}$.⁶⁴ Střední velikosti pigmentu pro vyšší teploty překračují hranici optimální distribuce velikosti částic. Roste i parametr SPAN, pro teplotu 1100 °C se $\text{SPAN} = 11,75$ odlišuje od nejbližších hodnot, ale je možné, že toto měření bylo zatíženo nedokonalou dispergací v roztoku.

Tabulka 8: Vliv teploty kalcinace na velikost částic pigmentu s Pr (keramickým způsobem)

Ln	Teplota [°C]	d ₁₀ [μm]	d ₅₀ [μm]	d ₉₀ [μm]	SPAN
Praseodym	800	0,30	1,01	5,10	4,77
	850	0,32	1,18	10,34	8,56
	900	0,31	1,14	6,56	5,48
	950	0,31	1,13	6,30	5,33
	1000	0,33	1,31	7,28	5,30
	1050	0,34	1,44	12,40	8,37
	1100	0,34	2,10	25,04	11,75
	1150	0,44	3,05	24,91	8,03
	1200	0,46	4,00	33,48	8,25

Barevnost pigmentu s praseodymem (keramický způsob přípravy)

Na grafu 11 pro pigment s Pr připravený keramickým způsobem je zcela zřetelný vliv teploty na barevné vlastnosti vzorku. Pro porovnání je v grafu 11 uvedena aplikace pigmentu jak do keramické glazury G07016, tak i do organického pojiva. Hned první rozdíl mezi jednotlivými aplikacemi je rozsah hodnot b^* . Aplikace pigmentu do glazury poskytuje úzký rozsah hodnot $b^* = (23 - 28)$, zato organické nátěry mají široký interval pro $b^* = (13 - 38)$. Pro oba typy aplikace je společná charakteristika týkající se umístění polohy pigmentů v diagramu. Pro teploty do 1000 °C byl výskyt v prvním kvadrantu dokázán v předchozích kapitolách a následující teploty kalcinace toto tvrzení nevyvrátily. Naopak je zřejmý rostoucí příspěvek červeného tónu (platí pro obě aplikace). Rozdílný je příspěvek žlutého tónu, u keramické glazury mírně roste, ale v pojivu má tendenci klesat. Dále je možné sledovat trend pozice bodů, jež přísluší keramické glazuře. Pokud se jedná o aplikaci do organického pojiva, vliv rostoucí teploty kalcinace se odráží na klesající hodnotě jasu, kdy se z $L^* = 79,31$ (800 °C) dostává na hodnotu $L^* = 40,50$ (1200 °C). Pro stejnou aplikaci také s rostoucí teplotou výpalu klesají i hodnoty sytosti i odstínu. Pro aplikaci pigmentů do keramické glazury lze potvrdit výsledky, kdy rostoucí teplota kalcinace způsobuje růst sytosti červenohnědých tónů od hodnoty 26 do 36 a postupnou změnu odstínu z $H^\circ = 65^\circ$ na $H^\circ = 50^\circ$. Všechny konkrétní hodnoty pro barevné vlastnosti pigmentů jsou uvedeny v tabulce 14 v kapitole 4.2.4.



Graf 11: a* - b* diagram s Pr připravený keramickým způsobem

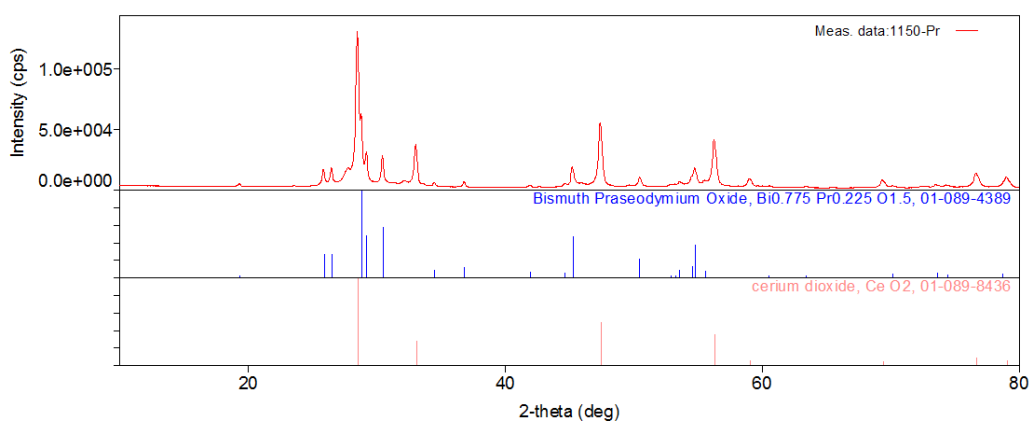
Studium struktury pigmentů (keramický způsob přípravy) pomocí rentgenové difrakce

Konkrétní grafické záznamy z měření fázového složení připravených pigmentů jsou uvedeny v příloze 5 na obrázcích 19 až 26. Difraktogramy znázorňují strukturu pigmentů připravených keramickou metodou. Typy sloučenin ve vzorcích včetně prostorového uspořádání uvádí tabulka 9. Z výsledků měření je zřejmé, že kalcinace při kterékoliv teplotě způsobuje vznik vždy vícefázového systému. Při kalcinaci 800 °C dochází ke vzniku dvoufázového systému, který obsahuje oxid ceričitý s kubicky plošně centrovanou mřížkou a prostorovou grupou symetrie $Fm-3m$, a dále $Bi_{0,775}Pr_{0,225}O_{1,5}$ s trigonální strukturou a prostorovou grupou $R-3m$. Toto fázové složení lze přiřadit i vzorkům s kalcinací při 850, 900, 950 a 1000 °C. Teplota 1050 °C způsobila vznik stejných fází, ale jak je vidět z obrázku 23 v uvedené příloze, intenzita sloučeniny $Bi_{0,775}Pr_{0,225}O_{1,5}$ je vyšší a vzorek obsahuje i kubický oxid ceričitý. Toto fázové složení se objevuje i u vzorků kalcinovaných při teplotě 1100 a 1150 °C. Kalcinace keramicky připraveného vzorku při nejvyšší zvolené teplotě 1200 °C (obrázek 6) naopak způsobuje, že nejvyšší intenzitu zaujímá oxid ceričitý doprovázený přítomností $Bi_{0,775}Pr_{0,225}O_{1,5}$. Podle použité databáze byla v každém případě identifikována přítomnost jisté formy oxidu ceričitého. Přítomnost oxidu ceričitého, který má kubicky plošně centrovanou mřížku, je pozitivním výsledkem. Na základě znalosti defektní fluoritové

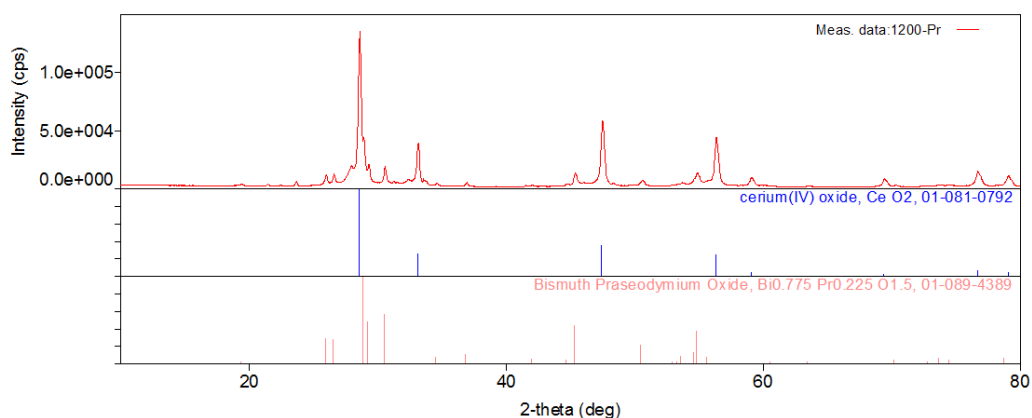
struktury CeO₂ s ohledem na možnou změnu mřížkového parametru se může jednat rovněž o pyrochlorovou sloučeninu, což není možné přesně rozlišit⁷⁵.

Tabulka 9: Fázové složení pigmentů připravených keramickým způsobem

T [°C]	Identifikovaná sloučenina	Krystalografická soustava	Prostorová grupa
800	CeO ₂ Bi _{0,775} Pr _{0,225} O _{1,5}	kubická trigonální	Fm-3m R-3m
850	CeO ₂ Bi _{0,775} Pr _{0,225} O _{1,5}	kubická trigonální	Fm-3m R-3m
900	CeO ₂ Bi _{0,775} Pr _{0,225} O _{1,5}	kubická trigonální	Fm-3m R-3m
950	CeO ₂ Bi _{0,775} Pr _{0,225} O _{1,5}	kubická trigonální	Fm-3m R-3m
1000	CeO ₂ Bi _{0,775} Pr _{0,225} O _{1,5}	kubická trigonální	Fm-3m R-3m
1050	Bi _{0,775} Pr _{0,225} O _{1,5} CeO ₂	trigonální kubická	R-3m Fm-3m
1100	Bi _{0,775} Pr _{0,225} O _{1,5} CeO ₂	trigonální kubická	R-3m Fm-3m
1150	Bi _{0,775} Pr _{0,225} O _{1,5} CeO ₂	trigonální kubická	R-3m Fm-3m
1200	CeO ₂ Bi _{0,775} Pr _{0,225} O _{1,5}	kubická trigonální	Fm-3m R-3m



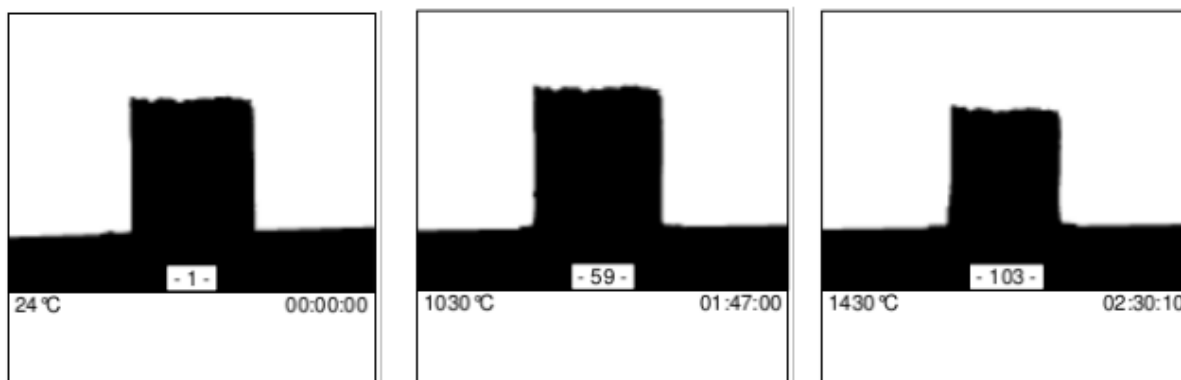
Obr. 5: Fázové složení pigmentu s Pr - keramická metoda 1150 °C



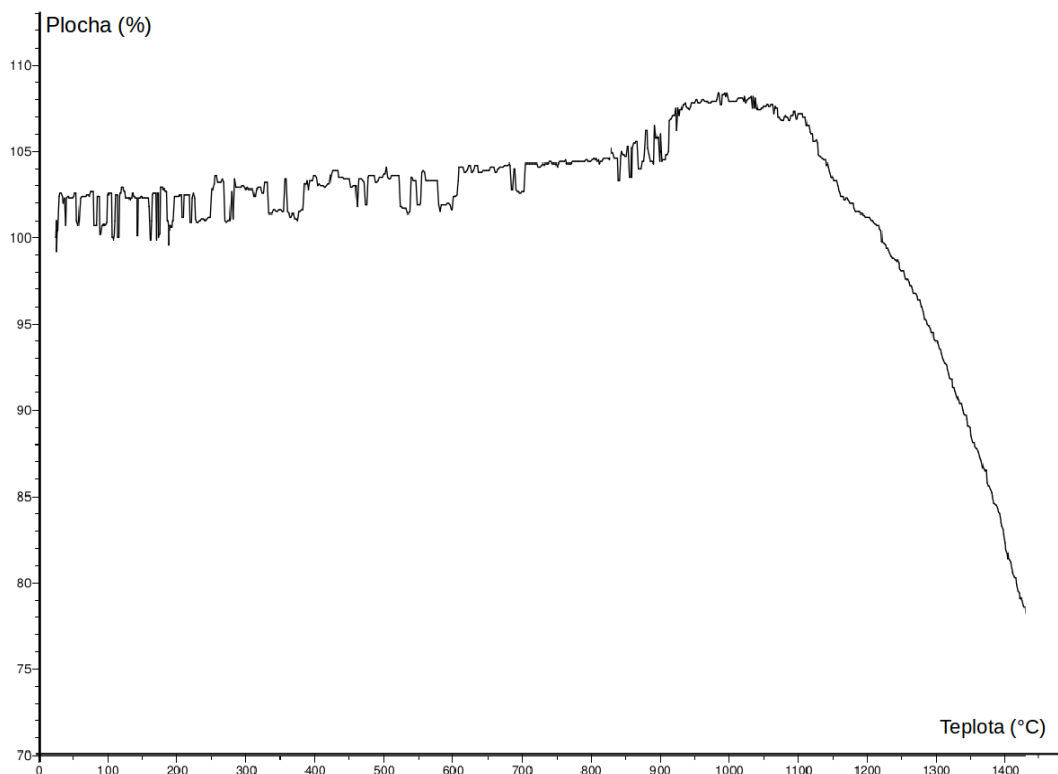
Obr. 6: Fázové složení pigmentu s Pr - keramická metoda 1200 °C

Termická stabilita pigmentu s Pr (keramický způsob přípravy) při kalcinaci 1200 °C

Pigment s praseodymem ($\text{Bi}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$) připravený keramickou metodou, který byl kalcinován při teplotě 1200 °C, byl testován z hlediska odolnosti proti teplotnímu působení žárovým mikroskopem. Graf 12 znázorňuje žárově mikroskopickou křivku, která uvádí závislost objemových změn měřeného vzorku na rostoucí teplotě. Rostoucí teplota v první třetině měření způsobila rovnoměrný růst objemu vzorku. Teplota smršťování nebyla přístrojem detekována, lze usuzovat, že v rozmezí teplot 1000 až 1030 °C byl objem vzorku největší. Ostatní charakteristické teploty také nebyly přístrojem detekovány. Po zhodnocení průběžných záznamů termické analýzy lze potvrdit, že tableta vzorku odolávala termickému působení do teploty 1106 °C. Po dosažení této hraniční teploty vzorek plynule zmenšoval svůj objem, jak naznačuje obrázek 7.



Obr. 7: Tableta vzorku pigmentu $\text{Bi}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ připraveného keramickým způsobem (1200 °C) během termické analýzy



Graf 12 Žárově mikroskopická křivka pigmentu $\text{Bi}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě 1200 °C

4.2.2 Vlastnosti pigmentu s praseodymem připraveného srážením

Reakční směs s praseodymem připravená srážením (kapitola 3.4) byla následně kalcinována v elektrické peci za stejných podmínek jako pigment připravený keramickým způsobem. Teplota kalcinace byla zahájena na teplotě 800 °C a pokračovala s pravidelným nárůstem 50 °C až k teplotě 1150 °C. Po kalcinaci byla opět provedena homogenizace, při které byl již na první pohled patrný tmavý odstín prášků. Homogenizace produktů nebyla obtížná ani pro nejvyšší kalcinační stupně a neprojevovaly se známky spékání.

Distribuce velikosti částic pro pigmenty s Pr (příprava srážením)

Tabulka 10 uvádí distribuci velikosti částic pro pigment připravený srážením. Informuje o větším rozptylu velikostí částic pro jednotlivé teploty (při 800 °C je SPAN= 8,69) oproti keramicky připraveným pigmentům (při 800 °C je SPAN= 4,77). Nelze však potvrdit pravidelný nárůst tohoto parametru. Do limitu optimální střední zrnitosti prášku lze podle měření zařadit pouze vzorky kalcinované při 800 °C a 850 °C. S ohledem na možné zanesení subjektivní chyby při měření nebo možnosti náhodné chyby přístroje Mastersizer lze

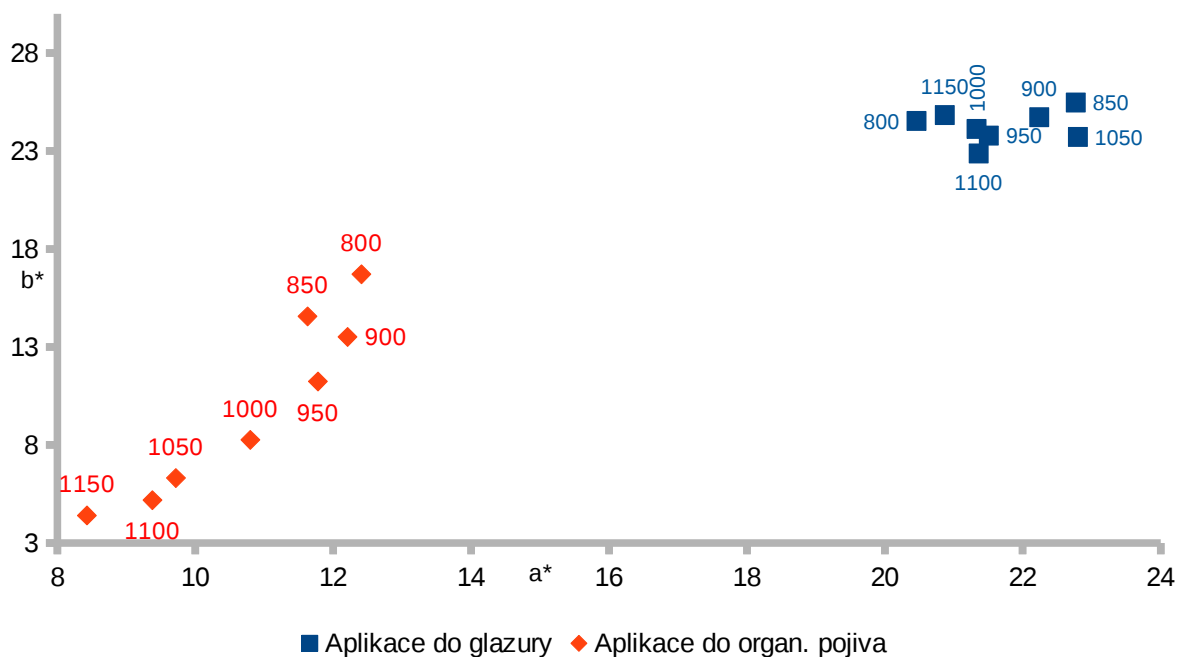
konstatovat, že teplota kalcinace má vliv na velikost částic pigmentu a tedy i vybarvovací schopnost v jednotlivých prostředích.

Tabulka 10: Vliv teploty kalcinace na velikost částic pigmentu s Pr (srážecí způsob)

Ln	Teplota [°C]	d ₁₀ [μm]	d ₅₀ [μm]	d ₉₀ [μm]	SPAN
Praseodym	800	0,35	1,37	12,25	8,69
	850	0,37	1,42	11,46	7,82
	900	0,45	2,38	19,09	7,82
	950	0,43	1,93	15,59	7,87
	1000	0,47	1,92	23,30	11,88
	1050	0,73	4,55	30,11	6,46
	1100	0,57	3,54	26,18	7,23
	1150	0,51	3,30	21,49	6,35

Barevnost pigmentu s praseodymem (příprava srážením)

Graf 13 opět poskytuje výsledky měření barevnosti pro keramické glazury i organické pojivo. Je důležité zmínit skutečnost, že k získání měřitelných vzorků na přístroji ColorQuest XE, tedy i kvalitní suspenze pro přípravu glazury a barevného laku, bylo zapotřebí zcela neutrálního pigmentu (pH). Toho bylo docíleno důkladným promýváním horkou destilovanou vodou, problémové se zdály být vzorky při kalcinaci vyšší než 900 °C. Diagram a* – b* zřetelně naznačuje odlišení barevných vlastností. V rámci aplikace pigmentu do glazury G07016 není zřejmý významný vliv teploty kalcinace na barevnost jednotlivých vzorků. Keramické glazury jsou jasnější, H° se pohybuje v rozmezí od 47° od 50° a sytost je srovnatelná jako u keramického způsobu. Naproti tomu aplikace pigmentu do organického pojiva potvrdila klesající červenožlutý odstín s rostoucí teplotou kalcinace. Jak je vidět, souřadnice b* a zároveň souřadnice a* klesá s vyšší teplotou, nikoliv však do záporných hodnot. Aplikace do organického pojiva poskytuje tmavé nátěry s nízkou sytostí (S= 9,51 pro 1150 °C). Barevné vzorníky pro aplikace do pojiv jsou pro subjektivní zhodnocení uvedeny v příloze 4 (obrázek 16 a 17).



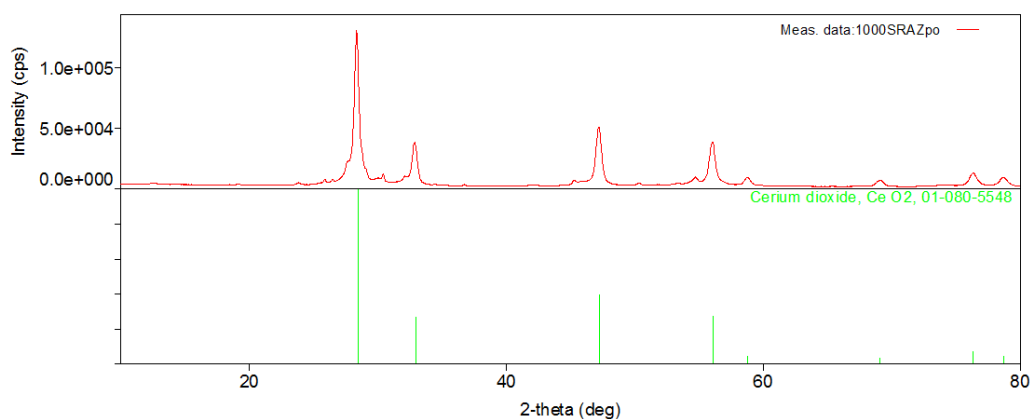
Graf 13: a^* - b^* diagram s Pr připravený srážením

Studium struktury pigmentů (příprava srážením) pomocí rentgenové difrakce

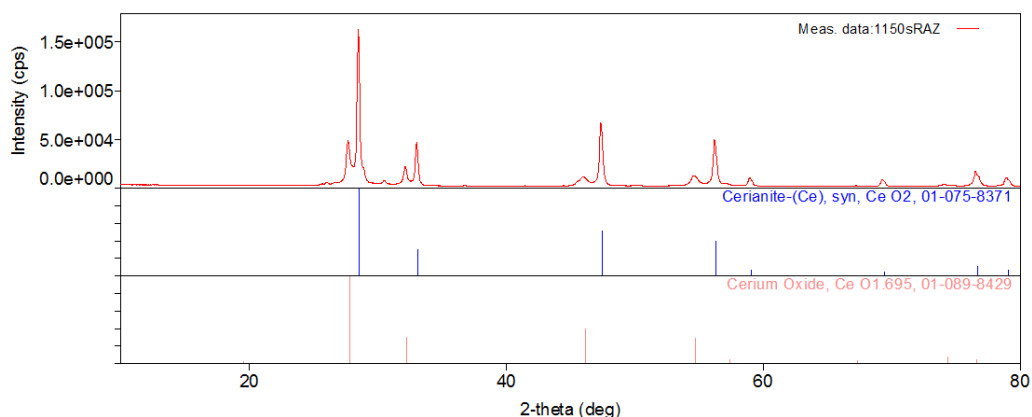
Studium rentgenové difrakční analýzy (tabulka 11) u pigmentů s praseodymem připravených srážecí metodou poskytlo následující výsledky. Jak je vidět na obrázku 27 v příloze 6, připravený produkt byl z větší části složen z oxidu ceričitého s kubickou mřížkou a prostorovou grupou symetrie $Fm-3m$ a dále pak z oxidu bismutitého, krystalujícího v hexagonální soustavě s prostorovou grupou $P31c$. Jak dokládají obrázky (28 až 30 v příloze 6) ve složení směsi je stále zastoupen CeO_2 s $Bi_{0,775}Pr_{0,225}O_{1,5}$ s trigonální soustavou a prostorovou grupou $R-3m$. Vzorek pigmentu kalcinovaný při teplotě 1000 °C obsahuje ve své struktuře pouze oxid ceričitý, to je pozitivní výsledek, neboť byl identifikován jednofázový systém (obrázek 8). Zvýšení teploty kalcinace přispělo ke tvorbě nové fáze $Ce_{0,773}BiO_{0,227}$ s kubickou mřížkou a prostorovou grupou oxidu ceričitého, další fáze má nepravidelnou strukturu $CeO_{1,71}$, taktéž s grupou $Fm-3m$ (obrázek 32 v příloze 6). Nejvyšší teplota kalcinace pro srážení byla 1150 °C, při této teplotě podle výsledků rentgenové difrakční analýzy vzorek pigmentu obsahoval kubicky centrované oxidy ceričité CeO_2 ($Fm-3m$) a $CeO_{1,695}$ ($Ia-3$) (obrázek 9). Stejně jako v případě keramicky připravených pigmentů nebyl připraven jednofázový systém $Bi_{1,5}Pr_{0,5}Ce_2O_7$. Lze přesto předpokládat pyrochlorovou strukturu pigmentu s defektní fluoritovou mřížkou.

Tabulka 11: Fázové složení pigmentů připravených srážecí metodou

T [°C]	Identifikovaná sloučenina	Krystalografická soustava	Prostorová grupa
800	CeO ₂ Bi ₂ O ₃	kubická hexagonální	Fm-3m P31c
850	CeO ₂ Bi _{0,775} Pr _{0,225} O _{1,5}	kubická trigonální	Fm-3m R-3m
900	CeO ₂ Bi _{0,775} Pr _{0,225} O _{1,5}	kubická trigonální	Fm-3m R-3m
950	CeO ₂ Bi _{0,775} Pr _{0,225} O _{1,5}	kubická trigonální	Fm-3m R-3m
1000	CeO ₂	kubická	Fm-3m
1050	Ce _{0,773} BiO _{0,227} CeO _{1,71}	kubická kubická	Fm-3m Fm-3m
1100	CeO ₂ CeO _{1,66}	kubická kubická	Fm-3m Fm-3m
1150	CeO ₂ CeO _{1,695}	kubická kubická	Fm-3m Ia-3



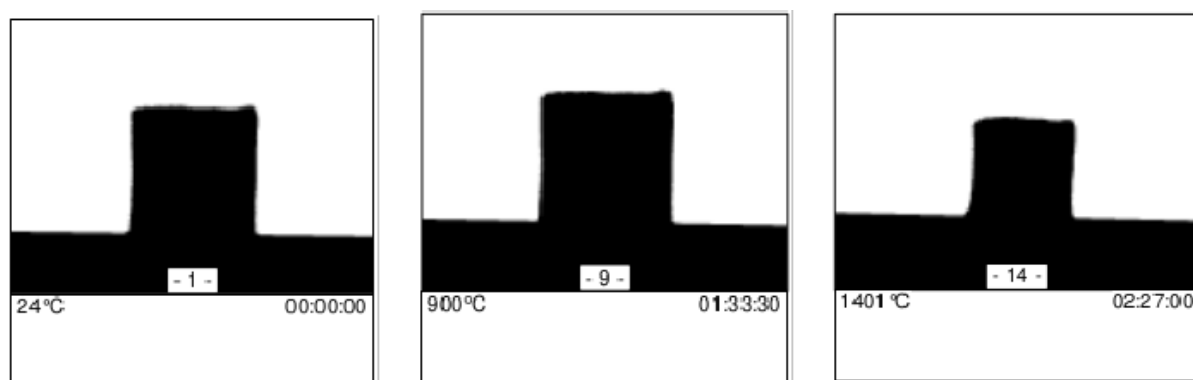
Obr. 8: Fázové složení pigmentu s Pr - srážecí metoda 1000 °C



Obr. 9: Fázové složení pigmentu s Pr - srážecí metoda 1150 °C

Termická stabilita pigmentu s Pr (příprava srážením) při kalcinaci 1050 °C

Pigment s praseodymem ($\text{Bi}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$) připravený srážením, který byl kalcinován při teplotě 1050 °C, byl testován z hlediska odolnosti proti teplotnímu působení žárovým mikroskopem. Graf 14 znázorňuje žárově mikroskopickou křivku, obrázek 10 zase průběh objemových změn vzorku v závislosti na teplotě. Jako v případě pigmentu připraveného keramickým způsobem, se opět lze setkat s identickým chováním pigmentu. Přístroj opět nezaznamenal charakteristické teploty v průběhu analýzy, proto byly významné změny vzorku vyhodnoceny na základě dílčích záznamů přístroje. Objem vzorku úměrně narůstal s rostoucí teplotou, největší změny oproti původní velikosti byly vyhodnoceny při teplotě 900 °C. Poté následovalo postupné zmenšování tablety. Lze konstatovat, že tableta byla stabilní do teploty 1075 °C, další teplotní působení způsobilo její výraznější kontrakci. V porovnání s práškem připraveným keramickým způsobem je tento vzorek méně stabilní, ale jen o cca 30 °C.



Obr. 10: Tableta vzorku pigmentu $\text{Bi}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ připraveného srážením (1050 °C) během termické analýzy



Graf 14 Žárově mikroskopická křivka pigmentu $\text{Bi}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ připraveného srážením při teplotě 1050 °C

4.2.3 Vlastnosti pigmentu s praseodymem připraveného suspenzním mísením surovin

Poslední využitou metodou pro přípravu pigmentu s praseodymem bylo suspenzní mísení surovin. Výchozími látkami byly krystalické látky dusičnanu bismutitého, dusičnanu praseodymitého a síranu ceričitého. Po přípravě směsi postupem uvedeným v kapitole 3.5 byly směsi kalcinovány za odpovídajících teplot (800, 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150) °C. Na základě komplikací s mírným kyselým prostředím produktů srážecí metodou bylo opět provedeno důkladné promývání jednotlivých vzorků až do zcela neutrálního pH, aby byla možná aplikace do pojiv. Tento proces byl opět velmi důležitý před přípravou suspenze ke tvorbě nátěrů v organickém pojivu.

Distribuce velikosti částic pro pigmenty s Pr (příprava SMS)

Tabulka 12 opět uvádí distribuci velikosti částic pro pigment připravený metodou SMS. Střední hodnoty velikosti překračují optimální hranici granulometrie pigmentu, přičemž pro většinu pigmentů platí $d_{50} > 2 \mu\text{m}$. Rozptyl velikostí v podobě kritéria SPAN je vysoký a

dokonce pro kalcinaci při 1050 °C zaujímá hodnotu 14,06. Výsledky potvrdily předběžné hodnocení vzorků při jejich zpracování po výpalu (homogenizace a příprava k testování), kdy vzniklé velké částice ztěžovaly potřebnou homogenizaci. Ve srovnání s předchozími způsoby přípravy, kdy parametr d_{90} nepřesahuje 35 μm , mají pigmenty připravené metodou SMS parametr $d_{90} = 50,63 \mu\text{m}$ při 1050 °C, ba dokonce při 1150 °C je $d_{90} = 66,37 \mu\text{m}$.

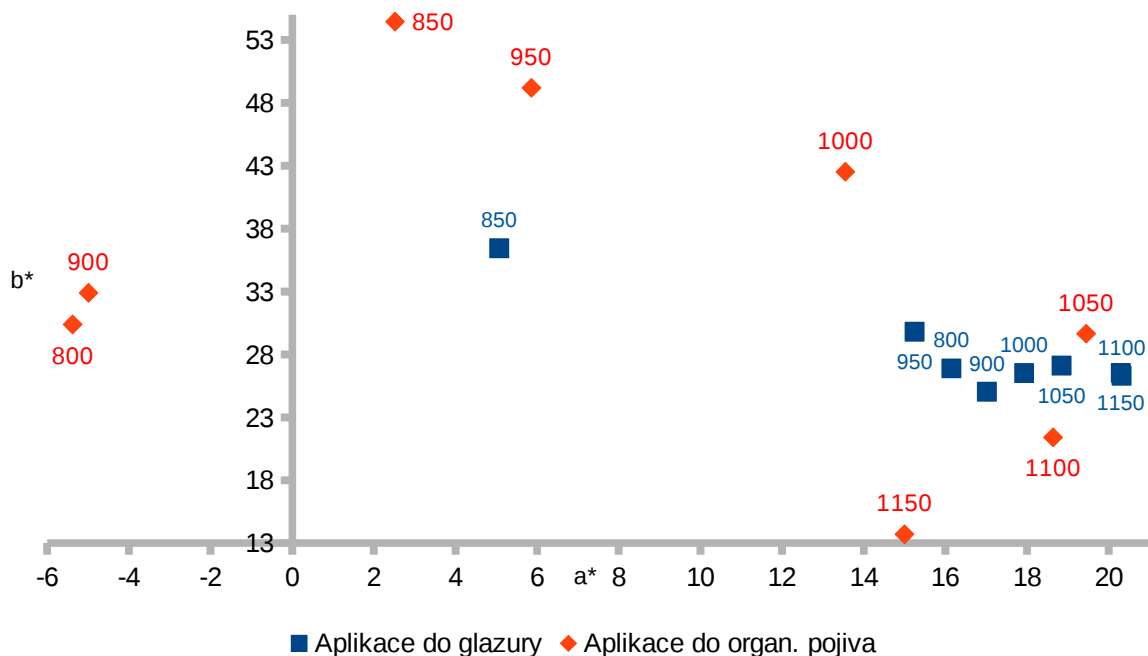
Tabulka 12: Vliv teploty kalcinace na velikost částic pigmentu s Pr (způsob SMS)

Ln	Teplota [°C]	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	SPAN
Praseodym	800	0,43	1,63	16,38	9,79
	850	0,51	2,07	13,49	6,31
	900	0,69	2,74	11,79	4,05
	950	0,71	2,65	16,90	6,11
	1000	0,64	2,43	12,66	4,95
	1050	0,44	3,57	50,63	14,06
	1100	0,48	4,47	33,81	7,46
	1150	0,77	11,32	66,37	5,80

Barevnost pigmentů s praseodymem (příprava SMS)

Promítnutí barevných souřadnic vzorků do grafu poskytlo zajímavý náhled co se týká vlivu kalcinační teploty na barevné vlastnosti pigmentů. Jejich aplikace do glazury znovu přinesla barevně zajímavé keramické vrstvy s přispěním červeného a žlutého odstínu. Vzorek kalcinovaný při 850 °C narušuje pravidelný nárůst červeného zabarvení se zvyšující teplotou. Tento fakt mohl být důsledkem přítomnosti nezreagovaných sloučenin, které mohly způsobit odlišné výsledky měření.

Aplikace pigmentů do organického pojiva přispěla k novým poznatkům. Kalcinace při 800 °C a 900 °C způsobila vznik prášků, které s pojivem vytvořily barevný odstín připadající do oblasti kladné poloosy b^* a záporné poloosy a^* . Tento odstín s přispěním žluté a zelené barvy po aplikaci do pojiva neposkytl žádný lanthanoid studovaný v této práci. Vyšší teplota kalcinace již opět vytvořila barevné pigmenty s větším příspěvkem červeného odstínu. Suspenzní mísení surovin způsobilo ve srovnání s ostatními metodami vznik nejjasnějších barevných tónů jak v keramické glazuře, tak v aplikaci do organického pojiva. Sytost v obou případech aplikace nejevila jednoznačný směr vlivem rostoucí kalcinační teploty.



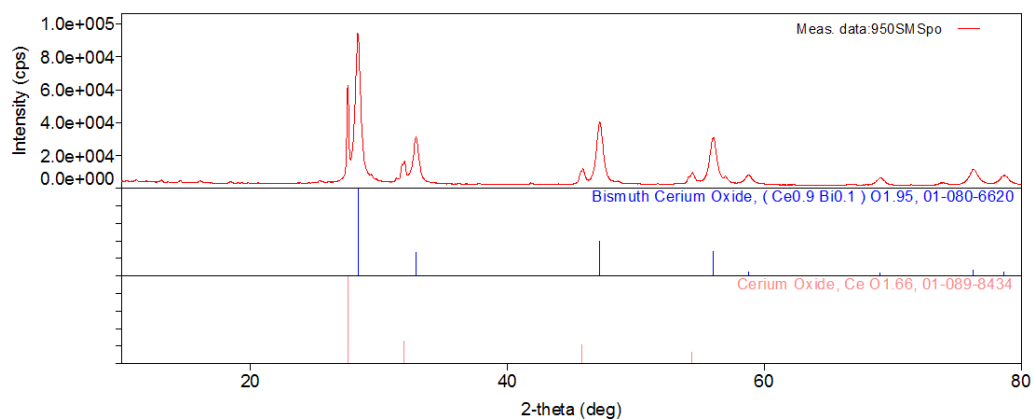
Graf 15: a* - b* diagram s Pr připravený suspenzním mísením surovin

Studium struktury pigmentů (příprava SMS) pomocí rentgenové difrakce

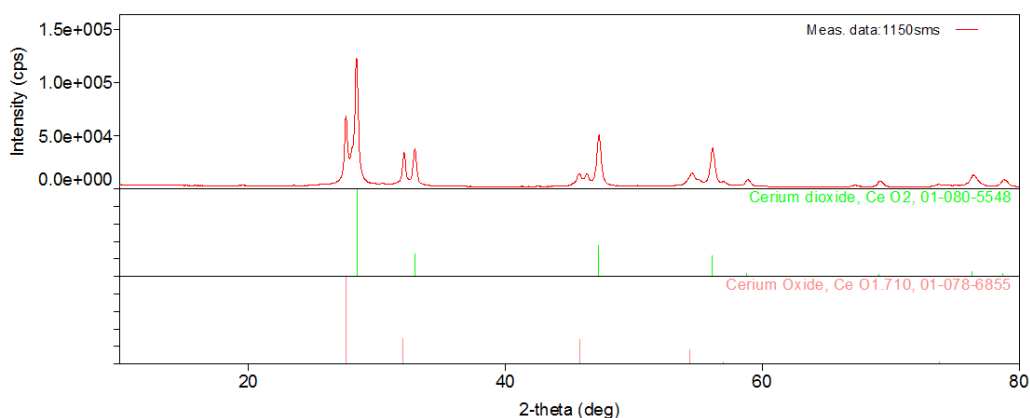
Pigmenty připravené suspenzním mísením surovin a následná kalcinace při zvolených teplotách nepřinesla dle výsledků rentgenové difrakční analýzy jednofázové složení (tabulka 13). Při 800 °C byly identifikovány tři formy oxidu ceru s kubickou, hexagonální a rhomboedrální mřížkou. Při kalcinaci 850 °C byly identifikovány dvě fáze, CeO_2 a směsný oxid s praseodymem a bismutem. Z obrázků 35 až 42 v příloze 7 lze vyčíst složení všech vzorků. Další zvýšení teploty kalcinace vedou k přítomnosti oxidu ceričitého s kubickou mřížkou a prostorovou grupou $Fm-3m$ s doplňující fází další formy CeO_2 nebo $BiO_{1,5}$. Všechny identifikované sloučeniny s vyššími teplotami kalcinace mají kubickou mřížku (obrázky 11 a 12). Suspenzním mísením surovin nebyl připraven jednofázový systém, avšak stejně jako v předchozích případech lze předpokládat, že se může jednat o novou pyrochlorovou sloučeninu.

Tabulka 13: Fázové složení pigmentů připravených metodou SMS

T [°C]	Identifikovaná sloučenina	Krystalografická soustava	Prostorová grupa
800	CeO _{1,996} Ce ₂ O ₃ Ce ₇ O ₁₂	kubická hexagonální rhomboedrální	Fm-3m P-3m1 R-3
850	CeO ₂ Bi _{0,775} Pr _{0,225} O _{1,5}	kubická trigonální	Fm-3m R-3m
900	(Ce _{0,8} Bi _{0,2})O _{1,9} Bi _{0,775} Pr _{0,225} O _{1,5}	kubická trigonální	Fm-3m R-3m
950	(Ce _{0,9} Bi _{0,1})O _{1,95} CeO _{1,66}	kubická kubická	Fm-3m Fm-3m
1000	CeO ₂ CeO _{1,66}	kubická kubická	Fm-3m Fm-3m
1050	CeO ₂ BiO _{1,5}	kubická kubická	Fm-3m Fm-3m
1100	CeO ₂ CeO _{1,71}	kubická kubická	Fm-3m Fm-3m
1150	CeO ₂ CeO _{1,71}	kubická kubická	Fm-3m Fm-3m



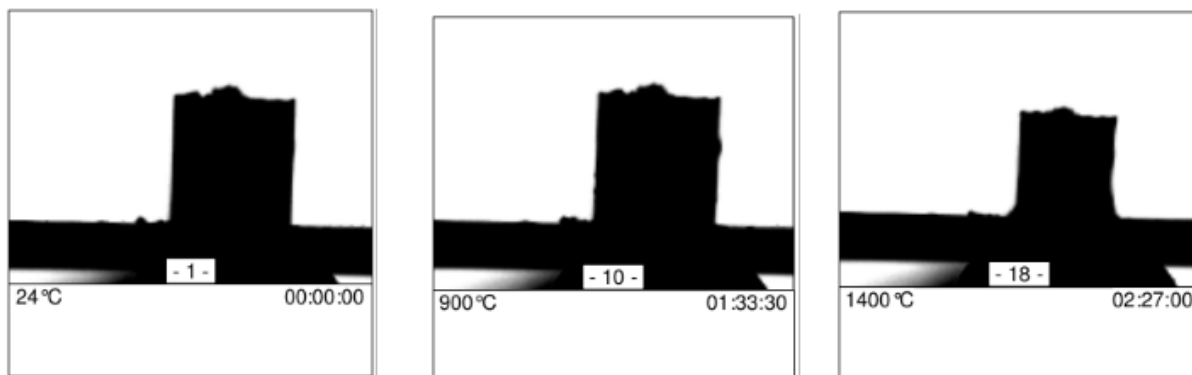
Obr. 11: Fázové složení pigmentu s Pr – SMS metoda 950 °C



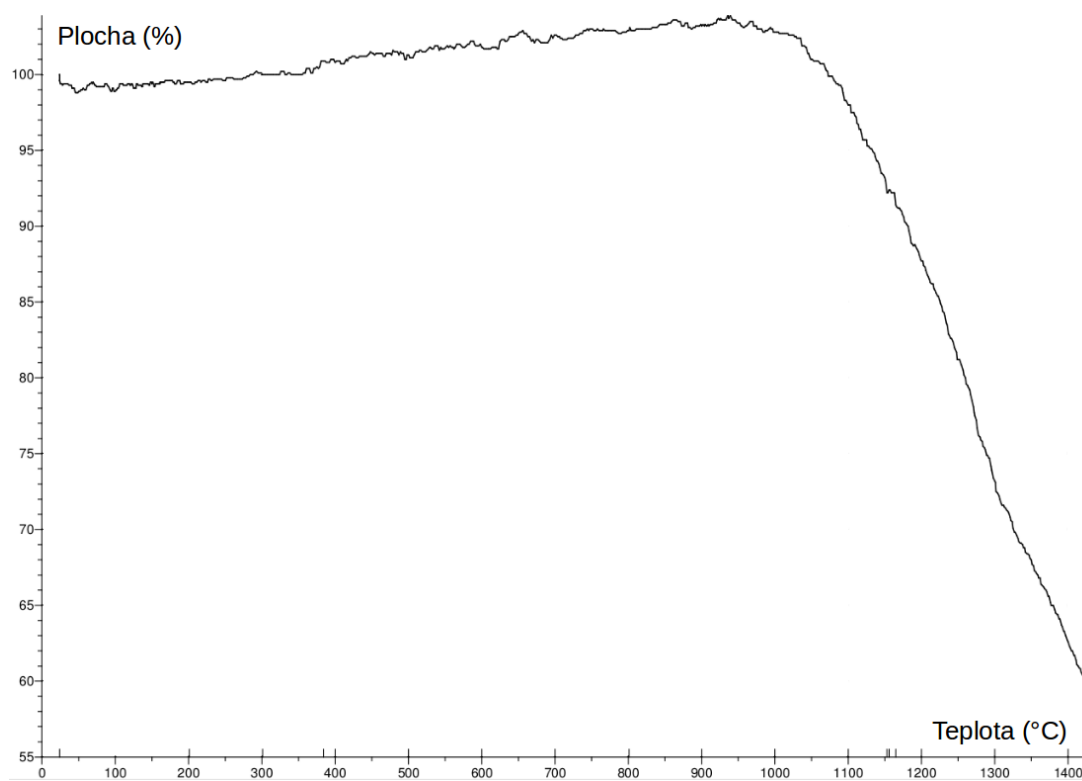
Obr. 12: Fázové složení pigmentu s Pr - SMS metoda 1150 °C

Termická stabilita pigmentu s praseodymem (příprava SMS) při kalcinaci 1150 °C

Termická stabilita byla sledována u pigmentu, který byl připraven metodou SMS a kalcinován při teplotě 1150 °C. Vzorek pigmentu byl analyzován do teploty 1500 °C. Graf 16 znázorňuje žárově mikroskopickou křivku, na obrázku 13 jsou snímky z průběhu analýzy. Stejně jako u vzorků pigmentů připravených předchozími metodami vykazuje tento vzorek podobné chování při termickém působení. Analyzátozem nebyla detekována žádná charakteristická teplota, a tak bylo nutné zhodnotit průběh měření podle dílčích záznamů. S narůstající teplotou lze pozorovat postupný růst plochy vzorku, tedy i jeho objemu. Při 936 °C dosáhl vzorek největšího objemu, přičemž jeho plocha byla o 3,9 % větší než původní stav. Do teploty 947 °C vzorek setrval v tomto limitujícím stavu, následovala postupná objemová kontrakce. Dověšení teploty 1075 °C způsobilo smrštění vzorku na svou původní velikost a další teplotní působení již vyvolalo úměrný úbytek objemu vzorku. Pro poslední zaznamenanou teplotu 1426 °C činila plocha vzorku 59,2 % své původní hodnoty. Lze tedy potvrdit, že vzorek pigmentu s Pr připravený suspenzním mísením je stabilní do teploty 1075 °C, stejně jako vzorek připravený srážením. Tyto vzorky mají nepatrně nižší termickou stabilitu než pigment připravený keramickým způsobem, jež podle výsledků odolává teplotě 1106 °C.



Obr. 13: Tableta vzorku pigmentu $\text{Bi}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ připraveného SMS ($1150\text{ }^\circ\text{C}$) během termické analýzy



Graf 16: Žárově mikroskopická křivka pigmentu $\text{Bi}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ připraveného SMS při teplotě $1150\text{ }^\circ\text{C}$

4.2.4 Barevné vlastnosti pigmentu $\text{Bi}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ po aplikaci do pojiv

Tato kapitola vzájemně hodnotí barevné vrstvy při různých způsobech přípravy pigmentu s praseodymem. Tím je myšleno porovnání barevných vlastností organických nátěrů v rámci použité metody a keramických glazur v rámci použité metody. Nikoliv vzájemné porovnání

prostředí, co se týká typu použitého pojiva. Skutečný pohled na připravené barevné vrstvy je uveden v příloze 4 (obrázek 16 a 17). Jak je patrné z obrázku 16, který shrnuje nátěry v plném tónu, srážecí metoda při přípravě zmíněného pigmentu poskytuje velmi tmavé odstíny oproti metodě keramické a SMS. Z dosavadních výsledků týkajících se nejen barevných vlastností (tabulka 14) je třeba zmínit fakt, že pigment připravený suspenzním mísením není úplně vhodný k aplikaci do organického laku. A to nejen z hlediska problematické přípravy tekuté pasty, ale i velikost částic měla zásadní vliv na tvorbu ne zcela hladkého povrchu nátěru. Zajímavé barevné rozpětí nabízí pigmenty připravené klasickou keramickou metodou, jejichž zrnitost odpovídá limitům pro takové pigmenty a s její přípravou nebyly zaznamenány žádné komplikace.

Vliv přípravy pigmentu na výslednou aplikaci v glazuře G07016 naznačuje zase obrázek 17 v příloze. Mimo výsledků analýzy barevnosti (tabulka 14) a testování velikosti částic materiálů (tabulka 8, 10, 12) se lze na keramické povrchy opět dívat i subjektivně a posoudit barevné a povrchové vlastnosti v rámci srovnání použitých metod. Na první pohled nelze spatřit výrazný vliv teploty kalcinace na barevný odstín jednotlivých způsobů přípravy pigmentů. Jen vzorek připravený metodou SMS, kalcinovaný při 850 °C, se odlišuje od ostatních. Také je vidět, že srážení opět přispělo ke tvorbě tmavších odstínů. Z manipulace, konzistence a velikosti částic těchto pigmentů je možné tvrdit, že postup srážení poskytuje sloučeniny, které jsou vhodné pro vybarvování glazur. Všechny typy pigmentů vytvořily s glazurou kvalitní keramický povrch bez známek popraskání, pórovitosti nebo defektů. Aplikace suspenzně připravených pigmentů do glazury vytvořila kryvý keramický povrch, avšak při bližším pohledu na strukturu glazury je možné spatřit shluky nehomogenity pigmentu, které narušují jednolitost barevné vrstvy.

Tabulka 14: Barevné vlastnosti pigmentu $Bi_{1,5}Pr_{0,5}Ce_2O_7$ pro keramickou, srážecí a SMS metodu

KERAMICKÁ METODA

T [°C]	Organické pojivo					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
800	79,31	6,48	34,28	34,89	79,30	78,72	11,37	24,41	26,93	65,02
850	81,94	6,01	37,17	37,65	80,82	79,46	10,72	24,87	27,08	66,68
900	77,00	9,28	33,62	34,88	74,57	78,10	11,96	25,09	27,79	64,51
950	71,98	11,13	27,98	30,11	68,31	77,14	12,39	24,99	27,89	63,63
1000	65,65	13,08	25,98	29,09	63,28	75,38	13,75	24,67	28,24	60,87
1050	62,38	18,03	27,31	32,72	56,57	83,04	16,02	25,68	30,27	58,04
1100	53,93	19,12	22,14	29,25	49,19	80,96	16,79	25,34	30,40	56,47
1150	44,66	14,83	14,02	20,41	43,39	78,15	20,00	27,96	34,38	54,42
1200	40,50	14,02	17,10	22,11	50,65	76,95	23,50	28,26	36,75	50,25

SRÁŽECÍ METODA

T [°C]	Organické pojivo					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
800	43,78	12,41	16,71	20,81	53,40	73,42	20,46	24,53	31,94	50,17
850	41,16	11,63	14,56	18,63	51,38	71,18	22,77	25,48	34,17	48,21
900	39,62	12,21	13,51	18,21	47,89	70,33	22,24	24,73	33,26	48,03
950	37,79	11,78	11,24	16,28	43,66	69,27	21,51	23,79	32,07	47,88
1000	34,80	10,80	8,26	13,60	37,41	68,00	21,33	24,12	32,20	48,51
1050	33,25	9,72	6,31	11,59	32,99	65,08	22,80	23,71	32,89	46,12
1100	33,03	9,38	5,18	10,72	28,91	63,96	21,36	22,88	31,30	46,97
1150	33,26	8,43	4,40	9,51	27,56	63,17	20,87	24,83	32,44	49,95

METODA SMS

T [°C]	Organické pojivo					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
800	90,68	-5,38	30,39	30,86	100,04	82,07	16,15	26,89	31,37	59,01
850	84,12	2,52	54,45	54,51	87,35	93,34	5,07	36,45	36,80	82,08
900	90,19	-4,99	32,90	33,28	98,62	80,17	17,02	25,03	30,27	55,78
950	79,52	5,86	49,19	49,54	83,21	82,79	15,25	29,80	33,48	62,90
1000	71,97	13,55	42,52	44,63	72,32	77,28	17,93	26,52	32,01	55,94
1050	59,52	19,45	29,65	35,46	56,74	75,91	18,85	27,11	33,02	55,19
1100	50,85	18,64	21,41	28,39	48,96	72,21	20,32	26,31	33,24	52,32
1150	41,61	15,00	13,70	20,31	42,41	70,12	20,30	26,53	33,41	52,58

ZÁVĚR

Předmětem diplomové práce bylo prozkoumat keramický způsob přípravy směsných oxidických pigmentů na bázi Bi-Ln-Ce. Zástupci lanthanoidů byly tyto prvky: Pr, Nd, Sm, Gg, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu a Y. U připravených pigmentů typu $\text{Bi}_{1,5}\text{Ln}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ byly prověřovány barevné vlastnosti v rámci jejich aplikace do organického pojiva a keramických glazur. Aplikace připravených pigmentů do organického pojiva ve smyslu přípravy nátěrů v plném tónu poskytly ve většině případů žluté odstíny. Po promítnutí barevných souřadnic pigmentů pro zvolené kalcinační teploty (800 – 1000 °C) do a^* b^* diagramu bylo doloženo první objektivní tvrzení, že pro konkrétní podmínky náleží pigmentům oblast prvního kvadrantu Hunterova diagramu. Vliv narůstající teploty kalcinace je pro každý lanthanoid obsažený v pigmentu různý. Lze však u jistých případů shledávat určitou podobnost. U prvků Pr, Gd a Tb se zvyšující teplotou roste hodnota a^* , přičemž hodnota b^* není výrazně teplotou ovlivněna. U Pr lze hovořit o postupném příspěvku červenějšího odstínu, naopak u Tb je vidět výrazný skok již u teploty 850 °C. Naopak u pigmentů s Nd a Yb hodnoty a^* s narůstající teplotou klesají. Ostatní pigmenty aplikované do organického pojiva nevykazovaly v Hunterově diagramu jednoznačný trend svého umístění. Nejvyšší sytost vykazují pigmenty bez obsahu vzácných prvků. U této vlastnosti barevných vrstev nelze tvrdit o výraznějších změnách vlivem teploty. Míra sytosti se podle tabulek pohybuje okolo 50, vyjma pigmentů s Pr a Tb. U těchto sloučenin je sytost s každou teplotou nejnižší, pigment s praseodymem dokonce při teplotě 950 °C disponuje hodnotou 30,11.

Nejvhodnější glazurou pro většinu pigmentů se stala olovnatá glazura G07016, která s většinou připravených pigmentů vytvořila kvalitní keramický povrch, bez známek pórovitosti či popraskání. Optimální obsah pigmentu v keramickém systému byl 12,5 hmotn. %. Červenooranžové zbarvení keramické vrstvy (pro pigment s Pr) a žlutohnědé (pro pigment s Tb), kterým náležela oblast prvního kvadrantu diagramu a^* b^* , se lišilo od zbývajících pigmentů, jež dosahovaly bledých odstínů žlutozelené barvy. To je dokázáno umístěním jejich barevných souřadnic ve druhém kvadrantu s kladnou poloosou b^* a zároveň zápornou poloosou a^* . Z diagramů je zřejmé, že nejvíce zelený je pigment s thuliem při teplotě 800 °C a také pigment s neodymem při teplotách 850 a 900 °C. Hodnoty jasu a odstínu pro velkou skupinu pigmentů daleko přesahují hodnoty 90, to je důkazem jejich vysoké světlosti. Nelze potvrdit výraznou změnu barevného odstínu vlivem rostoucí teploty. Nejzajímavější barevné vlastnosti z 12 dostupných lze spatřit jen u pigmentu s Pr a Tb. Hodnota jasu u praseodymu je ze všech nejnižší, s narůstající teplotou kalcinace dokonce klesá z $L^* = 78,72$ na $L^* = 75,38$,

sytylost stoupá z $S = 26,93$ na $S = 36,75$ a konečně úhel odstínu klesá z $H^\circ = 65,02^\circ$ na $H^\circ = 50,25^\circ$. Pigment s Tb má v porovnání s ostatními největší sytylost ($28,73$ u teploty 1000°C), jas s narůstající teplotou také klesá a hodnota odstínu je ve všech případech vyšší než u Pr. Po shrnutí charakteristiky vybraných pigmentů, se jeví jako nejzajímavější keramický pigment s praseodymem.

U připravených pigmentů, které byly zpracovány pouze ručně v achátové třecí misce byla proměřována i distribuce velikostí částic. Podle kritéria SPAN (nejvýše $\text{SPAN} = 8$) lze konstatovat, že připravené pigmenty jsou monodisperzní a jejich střední velikostí částic se pohybuje od 1 do $2,5\ \mu\text{m}$), je ale podstatné, že zvyšování kalcinační teploty způsobilo postupný nárůst průměrných velikostí.

Na základě objektivního posouzení všech dosavadních kritérií byl vybrán pro další zkoumání pigment typu $\text{Bi}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$. U toho byla pro keramický způsob přípravy zvýšena kalcinační teplota až do 1200°C . Dále byl zvolen jiný způsob přípravy zmíněného pigmentu a to srážením a suspenzním mísením výchozích látek. Poté následovala kalcinace při teplotách $800, 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150^\circ\text{C}$. U připravených pigmentů byly opět testovány barevné vlastnosti po jejich aplikaci do pojivových systémů.

Veškeré uvedené metody se podílely na vzniku práškových materiálů, které poskytovaly širokou škálu červenooranžových až tmavě hnědých barevných odstínů při vybarvování prostředí. Připravené pigmenty odolávají teplotnímu působení nad 1000°C (nejvýše pigment připravený keramickým způsobem je stabilní do 1106°C) a jsou vhodné pro vybarvování glazury. Pigmenty vytvořené keramickou a srážecí cestou tvoří s glazurou G07016 kvalitní rovnoměrný povrch, bez známek poruch. Metoda SMS pro přípravu pigmentu aplikovaného do glazury je méně vhodná, kvůli viditelným stopám shluků částic ve výsledném keramickém efektu. Taktéž aplikace pigmentů (SMS) do organického pojiva byla obtížnější, jelikož se prášky vyznačovaly vyšší zrnitostí, kterou dokazují výsledky měření velikosti částic (d_{90} až $66,37\ \mu\text{m}$ pro 1150°C). Pigmenty v organickém pojivu připravené srážením se od zbývajících lišily velmi tmavými odstíny, jejich aplikace byla bezproblémová díky menší granulometrii.

V rámci zadání práce, které klade důraz na prověření barevných možností připravených prášků, byla identifikace fázového složení doplňujícím hodnocením kvality pigmentů. Složení bylo zjišťováno jen u pigmentů s praseodymem. Výsledky rentgenové analýzy nepotvrdily vznik jednofázových systémů pro jednotlivé vzorky (kromě pigmentu připraveného srážením při 1000°C), avšak velkému počtu prášků byla přiřazena krystalografická soustava

krystalující v kubické formě. Ve většině případů byla ve struktuře identifikována jistá forma oxidu ceričitého. To je pozitivní stanovisko, jelikož lze předpokládat přítomnost defektní fluoritové mřížky, kterou pyrochlorové sloučeniny zaujímají.

Z hlediska podstaty diplomové práce je možné potvrdit splnění zadaných úkolů. V první řadě byly připraveny práškové látky s obsahem již zmíněných lanthanoidů keramickou metodou. V rámci dosažení barevně zajímavých pigmentů byly prozkoumány barevné vlastnosti v závislosti na teplotě výpalu. Po aplikaci do pojivových systémů se současným pozorováním vlivu kritérií (týká se pouze pro aplikace do glazur) bylo rozhodnuto o dalším studiu pigmentu s Pr. U toho byly ověřeny další způsoby přípravy, jež poskytly barevné prášky určené k identickému prozkoumání. Barevně nejzajímavější směsný pigment s Pr se stal vhodným kandidátem zejména pro aplikaci do keramické glazury s oranžovohnědým odstínem. Taktéž srážecí metoda dala vzniknout tmavě hnědým odstínům, které jsou vhodné pro vybarvování organických prostředí. Výsledky této diplomové práce přispívají k rozšíření diskuze týkající se problematiky ekologických anorganických pigmentů. Pigmenty s obsahem Pr jsou již léta zkoumány, a tak nově připravené sloučeniny na bázi Bi-Pr-Ce potvrdily možnost jejich uplatnění a otevřely dveře dalšímu bádání.

ZDROJE

- (1) Primo: Vyhledávání ve zdrojích Univerzity Pardubice. Univerzita Pardubice [online]. 2012 [cit. 2018-04-23]. Dostupné z: <http://primo.upce.cz/>
- (2) Fakulta chemicko-technologická: Katedra anorganické technologie [online]. Pardubice: © Univerzita Pardubice [cit. 2018-04-23]. Dostupné z: <https://fcht.upce.cz/fcht/kant/o-katedre/profil.html>
- (3) TROJAN, M., KALENDA, P. a ŠOLC, Z. Technologie anorganických pigmentů. Pardubice: VŠCHT Pardubice, 1991. ISBN 80-85113-39-2.
- (4) ŠULCOVÁ, P. Trendy v oblasti barevných anorganických pigmentů. In: SBORNÍK PŘÍSPĚVKŮ 16. ROČNÍKU KONFERENCE O SPECIÁLNÍCH ANORGANICKÝCH PIGMENTECH A PRÁŠKOVÝCH MATERIÁLECH. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014, s. 36-42. ISBN 978-80-7395-768-1.
- (5) AGRESTI, G., PIETRO, B., PELOSI, C. a SANTMARIA, U. Yellow pigments based on lead, tin, and antimony: Ancient recipes, synthesis, characterization and hue choice in artworks. *Journal of archaeological science*. 41, 171-184 (2014). DOI: 10.1016/j.jas.2013.07.030.
- (6) HRADIL, D. a HRADILOVÁ, J. Minerály starých obrazů: Ukázky z průzkumu barevné vrstvy. *Vesmír*. 81 (7), 383 (2002).
- (7) SREERAM, K.J., SRINIVASAN, R., DEVI, J.M., NAIR, B.U. a RAMASAMI, T. Cerium molybdenum oxides for environmentally benign pigments. *Dyes and Pigments*. 75, 687-692 (2007). DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.07.021.
- (8) GARCÍA, A. LUSAR, M., TENA, M.A. a MONRÓS, G. Low-toxicity red ceramic pigments for porcelainised stoneware from lanthanide–cerianite solid solutions. *Green Chemistry*. 3, 238-242 (2001). DOI: 10.1039/b105830b.
- (9) LANXESS: Energizing Chemistry [online]. © LANXESS, 2018 [cit. 2018-04-09]. Dostupné z: <http://bayferrox.com/contact-bayferrox/>
- (10) Pigment producers. EUROPAGES [online]. France, 2018 [cit. 2018-04-09]. Dostupné z: <https://www.europages.co.uk/companies/Belgium/pigment%20producers.html>
- (11) ŠULCOVÁ, P. Speciální anorganické pigmenty [přednáška]. Pardubice: 29.11.2017.
- (12) ŠOLC, Z. a TROJAN, M. Speciální anorganické pigmenty I. Pardubice: VŠCHT Pardubice, 1987.
- (13) Sodium Uranate. IBILABS: International Bio-Analytical Industries, Inc. [online]. Florida 33431 USA, ©2014 [cit. 2018-04-03]. Dostupné z: <http://ibilabs.com/uranium-uranyl-thorium-compounds/uranyl-compounds/sodium-uranate/>

- (14) ARUNA, S.T., GHOSH, S. a PATIL, K.C. Combustion synthesis and properties of Ce₁₂PrxO₂₂ red ceramic pigments. *International Journ. of Inorg. Materials.* 3, 387-392 (2001).
- (15) WUENSCH, B.J. a EBERMAN, K.W. Connection between oxygen-ion conductivity of pyrochlore fuel-cell materials and structural change with composition and temperature. *Solid State Ionics.* 129 (1-4), 111-133 (2000). DOI: 10.1016/S0167-2738(99)00320-3.
- (16) Pyrochlor. CHEMIE.DE [online]. LUMITOS, ©1997-2017 [cit. 2018-04-20]. Dostupné z: <http://www.chemie.de/lexikon/Pyrochlor.html>
- (17) JINSHU, T., HONGGEN, P., XIANGLAN, X. a další. High surface area La₂Sn₂O₇ pyrochlore as a novel, active and stable support for Pd for CO oxidation. *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY.* 5 (4), 2270-2281 (2015). DOI: 10.1039/C4CY01553C.
- (18) ZHAO, M., REN, X.R. a PAN, W.. Mechanical and thermal properties of simultaneously substituted pyrochlore compounds (Ca₂Nb₂O₇)_x(Gd₂Zr₂O₇)_{1-x}. *Journal of the European ceramic society.* 35 (3), 1055-1061 (2015). DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.009.
- (19) KNOP, O., BRISSE, F., a CASTELLIZ, L. Determination of the crystal structure of Er₂Ti₂O₇, by X-ray and neutron diffraction. *Can. J. Chem.*, 43 (10), 2812-2826 (1965).
- (20) NYMAN, H., ANDERSSON, S., HYDE, B.G., a O'KEEFFE, M. *J. Solid State Chem.* 26, 123 (1978); *Trans. Roy. Soc., (Londýn)*.
- (21) ALESHIN, E. a ROY, R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 45, 18 (1962).
- (22) LONGO, J.M., RACCAH, P.M. a GOODENOUGH, J.B. *Mat. Res. Bull.*, 4, 191 (1969).
- (23) SUBRAMANIAN, M.A., ARAVAMUDAN, G.G. a SUBBA RAO, G.V. Oxide pyrochlores-A review. *Prog. Solid St. Chem.* 15, 55-143 (1983). DOI:10.1016/S0167-2738(99)00320-3.
- (24) MINERVINI, L. a GRIMES, R.W. Disorder in Pyrochlore Oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (8), 1873-78 (2000).
- (25) GALATI, R. *Synthesis, Structure and Properties of Heavy Metal Pyrochlore Oxides*, University of Southampton, 2010
- (26) SLELGHT, A.W. *Inorg. Chem.* 1704 (1968).
- (27) PANNETIER, J. a LUCAS, J. New description of pyrochlore structure-compound Cd₂Nb₂O₆S. *Mat. Res. Bull.*, 5 (9), 797 (1970). DOI: 10.1016/00255408(70)90030-9.
- (28) WANG, J., NAKAMURA, A. a TAKEDA, M. *Solid State Ionics*, 164, 185-191 (2003).
- (29) THAMPI, D.S.V., RAO, P.P. a RADHAKRISHNAN, A.N. Influence of Ce substitution on the order-to-disorder structural transition, thermal expansion and electrical properties in Sm₂Zr_{2-x}Ce_xO₇ system. *RSC ADVANCES.* 4 (24), 12321-12329 (2014). DOI:10.1039/c3ra47001f.

- (30) ZHANG, F.X., TRACY, C.L., LANG, M. a EWING, R.C. Stability of fluorite-type $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ under extreme conditions. *Journal of Alloys and Compounds*. 674, 168-173 (2016). DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.03.002.
- (31) RAO, K.K., BANU, T., VITHAL, M., SWAMY, G. a KUMAR, K.R. Preparation and characterization of bulk and nano particles of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by sol-gel method. *Materials letters*. 54 (2-3), 205-210 (2002). DOI: 10.1016/S0167-577X(01)00564-X.
- (32) VASUNDHARA, K a ACHARY, S.N. Structure, thermal and electrical properties of calcium doped pyrochlore type praseodymium zirconate. *International journal of hydrogen energy*. 40 (11), 4252-4262 (2015). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.148.
- (33) KIDO, H., KOMARNENI, S. a ROY, R. Preparation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by Sol-Gel Route. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (2), 422-424 (1991).
- (34) SENZAKI, Y., SMITH, M.J.H., KODAS, T.T. a HUSSLER, J.W. Preparation of Metal Ruthenates by Spray Pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.* 28 (11), 2977-2983 (1995). DOI:10.1111/j.1151-2916.1995.tb09073.x.
- (35) VASSEN, R., CAO, X., TIETZ, F., BASU, D. a STÖVER, D. Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (8), 2023-2028 (2000).
- (36) CHEN, D. a XU, R. Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M=Ti,Zr) powders. *Materials Research Bulletin*. 33 (3),409-417 (1998).
- (37) SATO, S., MURAKATA, T., YANAGI, H. a MIYASAKA, F. Hydrothermal synthesis of fine perovskite PbTiO_3 powders with a simple mode of size distribution. *Journal of materials science*. 29, 5657-5663 (1994).
- (38) MATSUMURA, Y., YOSHINAKA, M., HIROTA, K. a YAMAGUCHI, O. Formation and sintering of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by the hydrazine method. *Solid state Communications*. 104 (6), 341-345 (1997).
- (39) POPOV, V.V., MENUSHENKOV, A.P., KHUBBUTDINOV, R.M. a další. Influence of synthesis conditions on the crystal structure of the powder formed in the ZrO_2 - Ce_2O_3 / CeO_2 system. *Journal of Physics: Conference Series*. 747, 12041 (2016). DOI: 10.1088/1742-6596/747/1/012041.
- (40) ZINATLOO-AJABSHIR, S. a SALAVATI-NIASARI, M. Synthesis of pure nanocrystalline ZrO_2 via a simple sonochemical-assisted route, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 3313-3319 (2014).
- (41) MOSTAGHI, S., ZINATHLOO-AJABSHIR, S. A SALAVATI-NIASARI, M. Nanocrystalline bariumstannate: facile morphology-controlled preparation, characterization

and investigation of optical and photocatalytic properties, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 834–842 (2016).

(42) ZINATLOO-AJABSHIR, S. a SALAVATI-NIASARI, M. Novel poly(ethyleneglycol) assisted synthesis of praseodymium oxide nanostructures via a facile precipitation route, *Ceram. Int.* 41 567–575 (2015).

(43) SALEHI, Z., ZINATLOO-AJABSHIR, S. a SALVATI-NIASARI, M. New simple route to prepare Dy₂Ce₂O₇ nanostructures: Structural and photocatalytic studies. *Journal of Molecular Liquids.* 222, 218-224 (2016).

(44) YAMAMURA, H., NISHINO, H., KAKINUMA, K. a NOMURA, K. Crystal phase and Electrical Conductivity in the Pyrochlore-Type Composition systems, Ln₂Ce₂O₇ (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y and Yb). *J. Ceram. Soc. Jpn.* 111, 902 (2003).

(45) MA, W., GONG, S.K., XU, H.B. a CAO, X.Q. The thermal cycling behavior of Lanthanum–Cerium Oxide thermal barrier coating prepared by EB–PVD. *Surf. Coat. Technol.* 200, 5113 (2006).

(46) HELEAN, K.B., NAVROTSKY, A., VANCE, E.R. a další. Enthalpies of formation of Ce-pyrochlore, U-pyrochlore and Gd-pyrochlore: three materials relevant to the proposed waste form for excess weapons plutonium. *Nucl. Mater.* 303, 226 (2002).

(47) REYNOLDS, E., BLANCHARD, P.E.R., QINGDI, Z. a KENNEDY, B.J. Structural and spectroscopic studies of La₂Ce₂O₇: Disordered fluorite versus pyrochlore structure. *PHYSICAL REVIEW.* 85, 132101-5 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.85.132101.

(48) CLARK, B.M., SUNDARAM, S.K. a MISTURE, S.T. Polymorphic Transitions in Cerium- Substituted Zirconolite (CaZrTi₂O₇). *Scientific reports.* 7, 5920 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-06407-5.

(49) MARTINÁKOVÁ, B. Vlastnosti přírodních křemičitanů v polymerních materiálech. Pardubice, 2016. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.

(50) WILDE, P.J., CATLOW, C.R.A. Defects and diffusion in pyrochlore structured oxides, *Solid State Ionics* 112,173-183 (1998).

(51) RAMASAMY, D., SHAULA, A.L., NASANI, N., KOVALEVKY, A.V. a FAGG, D.P. Comparative study of fluorite-type ceria-based Ce_{12-x}Ln_xO_{22d} (Ln⁵Tb, Gd, and Pr) mixed ionic electronic conductors densified at low temperatures. *J. Mater. Sci.* 51, 10293-10300 (2016). DOI: 10.1007/s10853-016-0256-2.

(52) ABATE, Ch., ESPOZITO, V., DUNCAN, K. a další. Novel Y_{2-x}Pr_xRu₂O₇ (x=0–2) Pyrochlore Oxides Prepared Using a Soft Chemistry Route and their Electrical Properties. *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (7), 1970-1977 (2010). DOI: DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03666.x.

- (53) KORF, S.J., KOOPMANS, J.A., LIPPENS, B.C., BURGGRAAF, A.J. a GELLINS, P.J. Electrical and Catalytic Properties of some Oxides with the Fluorite or Pyrochlore Structure. *J. Chem. Soc.* 83, 1485-1491 (1987).
- (54) ŠPLÍČHALOVÁ, A. Karcinogeny, mutageny a látky toxické pro reprodukci. BOZP [online]. Praha: Verlag Dashöfer, 2018 [cit. 2018-04-11]. Dostupné z: https://www.bozpprofi.cz/33/karcinogeny-mutageny-a-latky-toxicke-pro-reprodukcii-uniqueidmRRWSbk196FNf8-jVUh4Ep_FUjZLTuw82XMWprlgE_I/
- (55) OKA, R., SHOBU, Y., AOYAMA, F., TSUKIMORI, T. a MASUI, T. Synthesis and characterisation of SrY₂-xCe_xO₄ as environmentally friendly reddish-brown pigments. *The Royal Society of Chemistry.* 7, 55081 (2017). DOI: 10.1039/c7ra10250j.
- (56) BAE, B., TAMURA, S. a IMANAKA, N. Novel environment-friendly yellow pigments based on praseodymium(III) tungstate. *Ceramics International.* 43, 7366-7368 (2017). DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.02.103.
- (57) FURUKAWA, S., MASUI, T., a IMANAKA, N. Synthesis of new environment-friendly yellow pigments. *Journal of Alloys and Compounds.* 418, 255-258 (2006). DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.08.108.
- (58) YU, H.Z, HASSANI-GANGARAJ, M., DU, Z.H., GAN, C.L. a SCHUH, C.A. Granular shape memory ceramic packings. *Acta Materialia.* 132, 455-466 (2017). DOI: 10.1016/j.actamat.2017.04.057.
- (59) QUILING, Ch., YI, Q. a HUI, W. Spectra and magneto optical behavior of CeO₂ doped heavy metal diamagnetic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 470, 70-77 (2017).
- (60) SINGH, G.P., KAUR, P., KAUR, S. a SINGH, D.P. Investigation of structural, physical and optical properties of CeO₂-Bi₂O₃-B₂O₃ glasses. *Physica B.* 407, 4168-4172 (2012).
- (61) MASSERA, J., VASSALLO-BREILLOT, M., TÖRNGREN, B., GLORIEUX, B. a HUPA, L. Effect of CeO₂ doping on thermal, optical, structural and in vitro properties of a phosphate based bioactive glass. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 402, 28-35 (2014).
- (62) DELL'AGLI, G., SPIRIDIGLIOZZI, L., MAROCCO, A. a další. Morphological and crystalline evolution of Sm-(20 mol%)-doped ceria nanopowders prepared by a combined co-precipitation/hydrothermal synthesis for solid oxide fuel cell applications. *Ceramics International.* 43, 12799-12808 (2017).
- (63) BOWEN, Z., BEIYGUE, M., QIANG, Z., SHIMING, L., YIKUN, CH., JINGKUN, Y a GUANGQIANG, L. In-situ Formation and Densification of MgAl₂O₄-Y₃Al₅O₁₂ and MgAl₂O₄-MgNb₂O₆ Ceramics via a Single-stage SRS Process. *Sci of Sintering.* 49, 285-297 (2017). DOI: <https://doi.org/10.2298/SOS1703285Z>.

- (64) ŠULCOVÁ, P. A DOHNALOVÁ, Ž. Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015. ISBN 978-80-7395-947-0.2015
- (65) PARK, J.W. Understanding of the color in composite resin. J Korean Acad Conserv Dent. 36 (4) 271-279 (2011). DOI: 10.5395/JKACD.2011.36.4.271
- (66) ŠIMEK, M., GRÜNVALDOVÁ, V. a KRATOCHVÍL, B. Současné metody měření velikosti částic farmaceutických látek a jejich omezení. Chem. Listy. 108, 50-55 (2014).
- (67) MAŇÁK, R. Rayleighův a Mieův rozptyl. Optické úkazy v atmosféře [online]. Tomáš Tržický, 2018 [cit. 2018-03-28]. Dostupné z: <http://ukazy.astro.cz/Rayleighuv-a-Mieuv-rozptyl.php>
- (68) LONGWORTH-COOK, S. How do you measure the particle size of a volcanic ash cloud?. Materials Talks [online]. 2015 [cit. 2018-03-28]. Dostupné z: <http://www.materials-talks.com/blog/2015/05/28/how-do-you-measure-the-particle-size-of-a-volcanic-ash-cloud/>
- (69) Mastersizer 2000: Integrated systems for particle sizing. UK: Malvern, 2005.
- (70) MÁŠILKO, J. Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích. CHEMPOINT: Vědci pro průmysl a praxi [online]. Fakulta chemická, VUT v Brně, 2011 [cit. 2018-03-28]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-na-praskovych-vzorcich>
- (71) DUTROW, B.L. a CLARK, Ch.M. X-ray Powder Diffraction (XRD). Geochemical Instrumentation and Analysis [online]. Carleton College: Science Education Resource Center [cit. 2018-03-28].
- (72) KRŇANSKÁ, J. Rentgenová strukturní analýza: Teorie a praxe studia polymerů ve Zlíně, 2014, s.20. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, fakulta technologická.
- (73) Heating Microscopes. TA Instruments [online]. TA Instruments, ©2018 [cit. 2018-03-29]. Dostupné z: <http://www.tainstruments.com/products/dilatometers/heating-microscopes-2/>
- (74) ŠULCOVÁ P., BENEŠ L. Experimentální metody v anorganické technologii, 2. vydání, Pardubice, Univerzita Pardubice, 2008.
- (75) KAUFMANNOVÁ, M. Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Zn-Ce. Univerzita Pardubice, 2016. Diplomová práce, str.59.

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Hmotnosti výchozích látek pro přípravu pigmentů

Příloha 2: Vzorníky pigmentů s lanthanoidy

Příloha 3: Distribuce velikosti částic pigmentů (keramický způsob)

Příloha 4: Vzorníky pigmentů s praseodymem

Příloha 5: Difraktogramy pigmentů s Pr (keramický způsob)

Příloha 6: Difraktogramy pigmentů s Pr (srážecí způsob)

Příloha 7: Difraktogramy pigmentů s Pr (SMS)

PŘÍLOHY

Příloha 1: Hmotnosti výchozích látek pro přípravu pigmentů


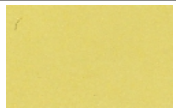
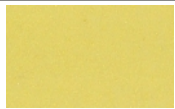



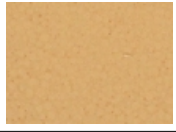
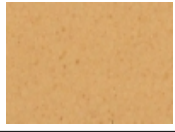
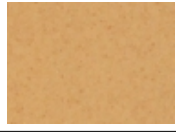

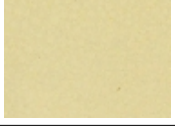
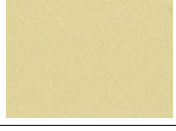
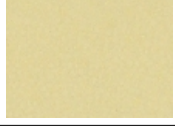
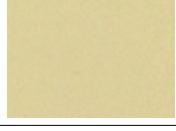
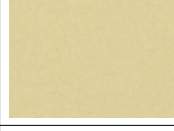
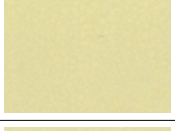
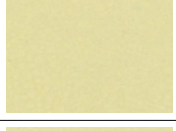
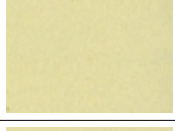
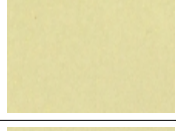
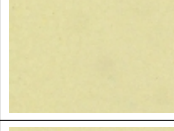
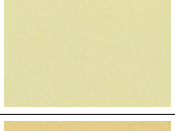
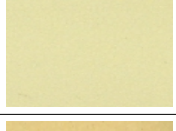
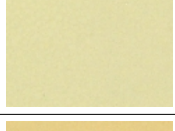
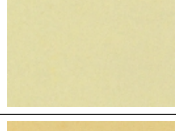
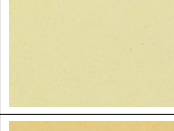

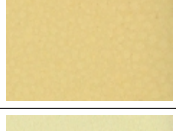
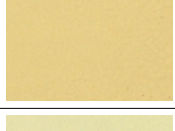
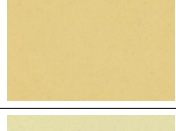

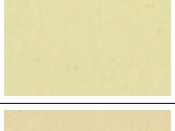
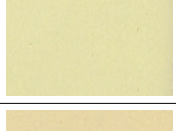
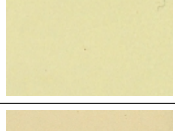
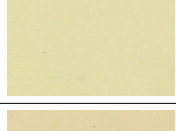
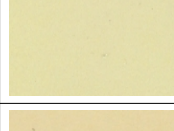
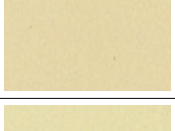
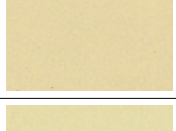

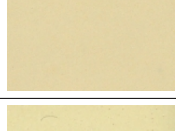
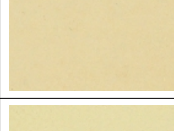
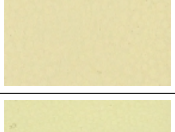
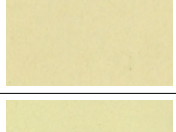
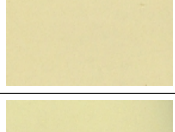
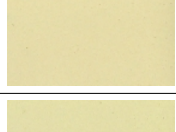
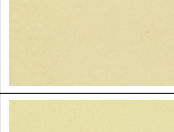
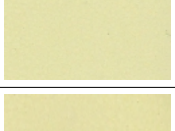
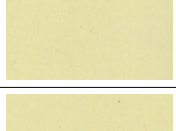
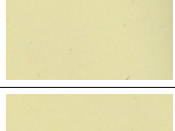
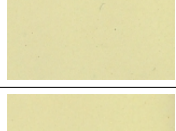
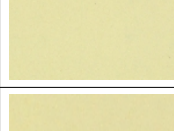
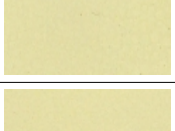
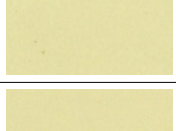
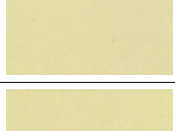
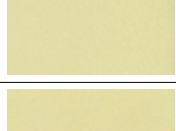
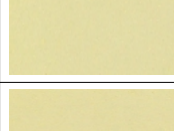
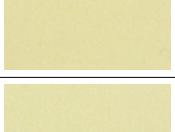
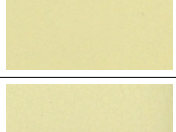
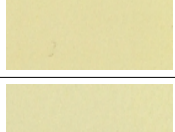
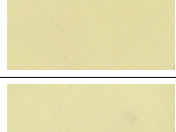
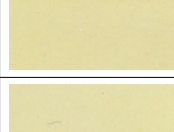
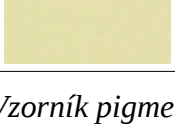
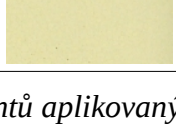
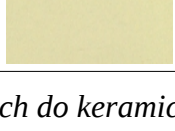
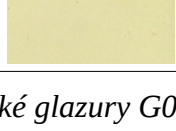
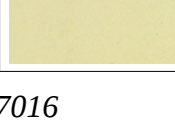
Tabulka 15: Hmotnosti výchozích látek pro přípravu směsných oxidů keramickým způsobem

Číslo vzorku	Složení vzorku	Navážka oxidu bismutitého (g)	Navážka oxidu ceričitého (g)	Navážka příslušného oxidu lanthanoidu (g)
1	$\text{Bi}_{1,5} \text{Pr}_{0,5} \text{Ce}_2 \text{O}_{7\pm\delta}$	11,26	11,09	2,74
2	$\text{Bi}_{1,5} \text{Nd}_{0,5} \text{Ce}_2 \text{O}_{7\pm\delta}$	11,23	11,06	2,70
3	$\text{Bi}_{1,5} \text{Sm}_{0,5} \text{Ce}_2 \text{O}_{7\pm\delta}$	11,19	11,02	2,79
4	$\text{Bi}_{1,5} \text{Gd}_{0,5} \text{Ce}_2 \text{O}_{7\pm\delta}$	11,14	10,97	2,89
5	$\text{Bi}_{1,5} \text{Tb}_{0,5} \text{Ce}_2 \text{O}_{7\pm\delta}$	11,13	10,96	2,98
6	$\text{Bi}_{1,5} \text{Dy}_{0,5} \text{Ce}_2 \text{O}_{7\pm\delta}$	11,10	10,94	2,96
7	$\text{Bi}_{1,5} \text{Ho}_{0,5} \text{Ce}_2 \text{O}_{7\pm\delta}$	11,09	10,92	3,00
8	$\text{Bi}_{1,5} \text{Er}_{0,5} \text{Ce}_2 \text{O}_{7\pm\delta}$	11,07	10,90	3,03
9	$\text{Bi}_{1,5} \text{Tm}_{0,5} \text{Ce}_2 \text{O}_{7\pm\delta}$	11,06	10,89	3,05
10	$\text{Bi}_{1,5} \text{Yb}_{0,5} \text{Ce}_2 \text{O}_{7\pm\delta}$	11,03	10,86	3,11
11	$\text{Bi}_{1,5} \text{Lu}_{0,5} \text{Ce}_2 \text{O}_{7\pm\delta}$	11,02	10,85	3,14
12	$\text{Bi}_{1,5} \text{Y}_{0,5} \text{Ce}_2 \text{O}_{7\pm\delta}$	11,65	11,47	1,88
STANDARD	$\text{Bi}_2 \text{Ce}_2 \text{O}_{7\pm\delta}$	14,38	10,62	-

Příloha 2: Vzorníky pigmentů s lanthanoidy

T	Ln	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C	1000 °C
St.	-					
1	Pr					
2	Nd					
3	Sm					
4	Gd					
5	Tb					
6	Dy					
7	Ho					
8	Er					
9	Tm					
10	Yb					
11	Lu					
12	Y					

Obr. 14: Vzorník pigmentů aplikovaných do organického pojiva

T	Ln	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C	1000 °C
St.	-					
1	Pr					
2	Nd					
3	Sm					
4	Gd					
5	Tb					
6	Dy					
7	Ho					
8	Er					
9	Tm					
10	Yb					
11	Lu					
12	Y					

Obr. 15: Vzorník pigmentů aplikovaných do keramické glazury G07016

Příloha 3: Distribuce velikosti částic pigmentů (keramický způsob)



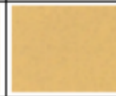

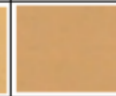
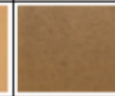
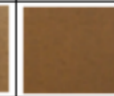
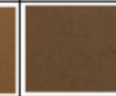
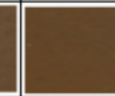
Tabulka 16: Velikosti částic pigmentů připravených keramickým způsobem (800, 850, 900 °C)

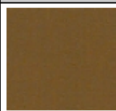







Vzorek	d ₁₀ [μm]	d ₅₀ [μm]	d ₉₀ [μm]	SPAN
T= 800 °C				
Standard	0,37	2,51	24,42	9,57
Pr	0,30	1,01	5,10	4,77
Nd	0,30	1,14	8,35	7,05
Sm	0,31	1,12	5,15	4,32
Gd	0,33	1,14	3,96	3,17
Tb	0,31	1,45	5,36	3,47
Dy	0,31	1,25	4,85	3,49
Ho	0,32	1,69	6,85	3,86
Er	0,31	1,53	10,63	6,74
Tm	0,32	1,93	11,32	5,69
Yb	0,32	1,50	7,77	4,96
Lu	0,31	1,63	9,41	5,57
Y	0,31	1,33	7,58	5,45
T= 850 °C				
Standard	0,59	5,88	24,65	4,09
Pr	0,32	1,18	10,34	8,56
Nd	0,31	1,17	8,91	7,33
Sm	0,29	1,05	5,33	4,81
Gd	0,31	1,18	4,41	3,48
Tb	0,31	1,62	7,33	4,34
Dy	0,31	1,46	6,78	4,42
Ho	0,31	1,65	7,12	4,20
Er	0,31	1,27	8,90	6,75
Tm	0,32	1,44	6,26	4,14
Yb	0,32	1,68	10,01	5,79
Lu	0,32	1,64	8,93	5,27
Y	0,30	1,29	9,04	6,78
T= 900 °C				
Standard	1,72	22,36	93,18	4,09
Pr	0,31	1,14	6,56	5,48
Nd	0,30	1,09	7,34	6,46
Sm	0,29	1,10	5,81	5,04
Gd	0,31	1,17	4,45	3,53
Tb	0,31	1,55	6,59	4,06
Dy	0,30	1,36	5,99	4,19
Ho	0,31	1,63	7,18	4,13
Er	0,30	1,28	9,22	6,98
Tm	0,30	1,52	7,08	4,45
Yb	0,31	1,61	8,88	5,31
Lu	0,32	1,61	8,09	4,82
Y	0,30	1,33	8,33	6,04









Tabulka 17: Velikosti částic pigmentů připravených keramickým způsobem (950, 1000 °C)

Vzorek	d ₁₀ [μm]	d ₅₀ [μm]	d ₉₀ [μm]	SPAN
T= 950 °C				
Standard	1,25	14,10	69,82	4,86
Pr	0,31	1,13	6,30	5,33
Nd	0,31	1,25	7,94	6,13
Sm	0,30	1,15	5,73	4,72
Gd	0,32	1,30	5,58	4,05
Tb	0,32	1,77	8,47	4,60
Dy	0,32	1,41	6,03	4,04
Ho	0,32	1,68	6,29	3,56
Er	0,31	1,55	10,39	6,49
Tm	0,32	1,50	6,72	4,26
Yb	0,33	1,76	10,90	6,02
Lu	0,32	1,55	8,13	5,04
Y	0,31	1,33	6,56	4,71
T= 1000 °C				
Standard	2,46	28,02	87,53	3,04
Pr	0,33	1,31	7,28	5,30
Nd	0,33	1,37	9,75	6,90
Sm	0,32	1,35	8,33	5,91
Gd	0,33	1,36	10,30	7,32
Tb	0,30	1,40	5,63	3,80
Dy	0,31	1,37	6,45	4,49
Ho	0,30	1,47	6,25	4,06
Er	0,31	1,42	9,69	6,62
Tm	0,32	1,72	11,26	6,37
Yb	0,34	2,16	15,66	7,10
Lu	0,35	2,11	17,11	7,95
Y	0,32	2,51	24,42	8,27

Příloha 4: Vzorníky pigmentů s praseodymem










T [°C]	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200
a)									

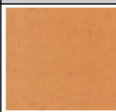







T [°C]	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150
b)								

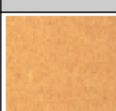
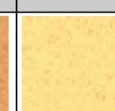






T [°C]	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150
c)								

Obr. 16: Aplikace pigmentu s Pr do organického pojiva:

a) keramický způsob, b) srážení, c) SMS

T [°C]	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200
a)									

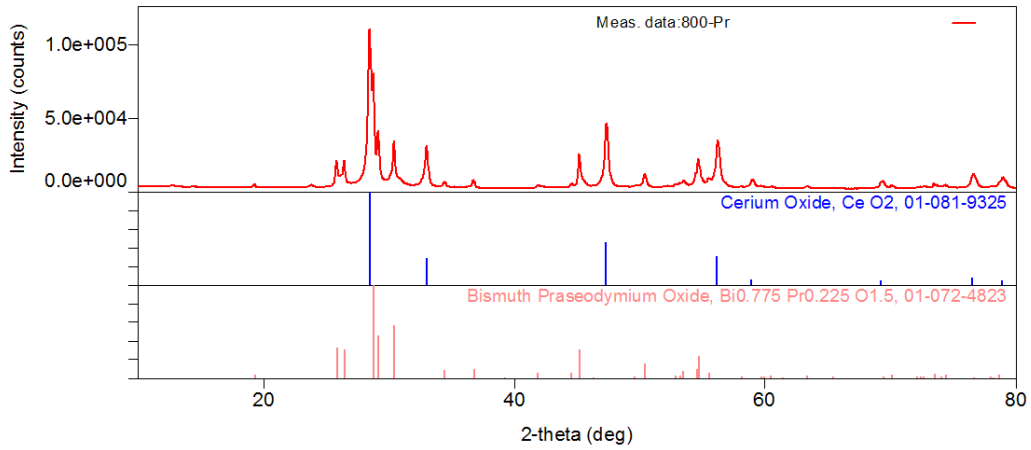
T [°C]	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150
b)								

T [°C]	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150
c)								

Obr. 17: Aplikace pigmentu s Pr do glazury G07016

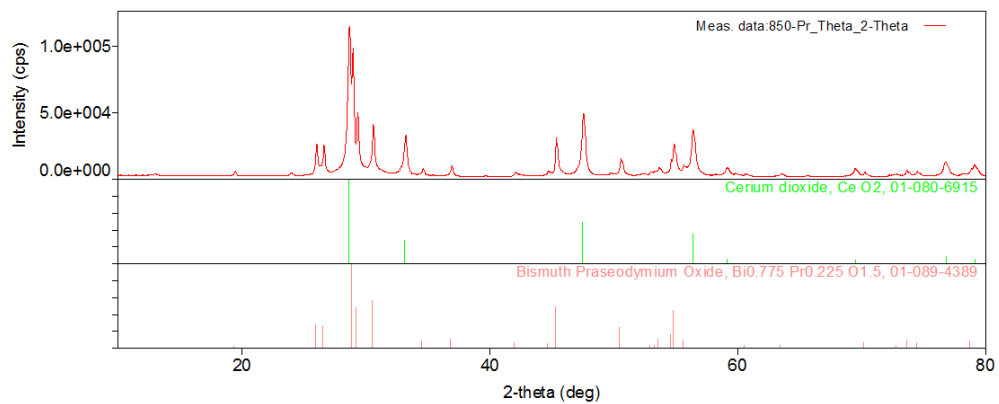
a) keramický způsob, b) srážení, c) SMS

Příloha 5: Difraktogramy pigmentů s Pr (keramický způsob)

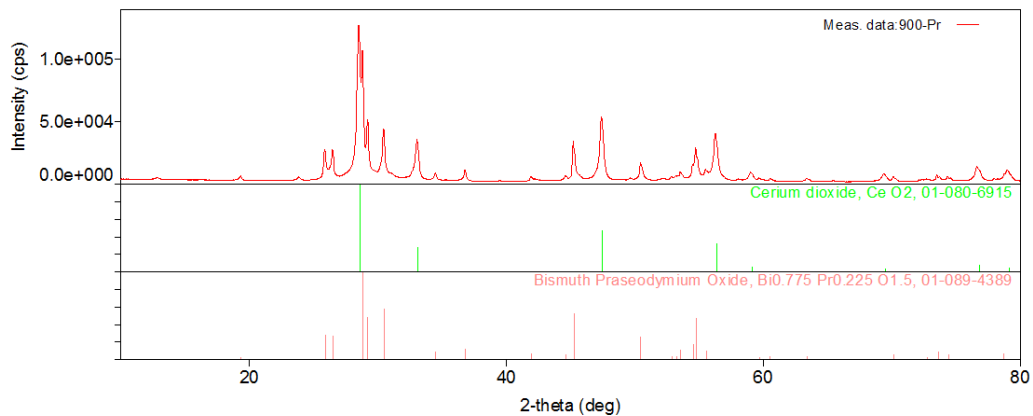


Obr.

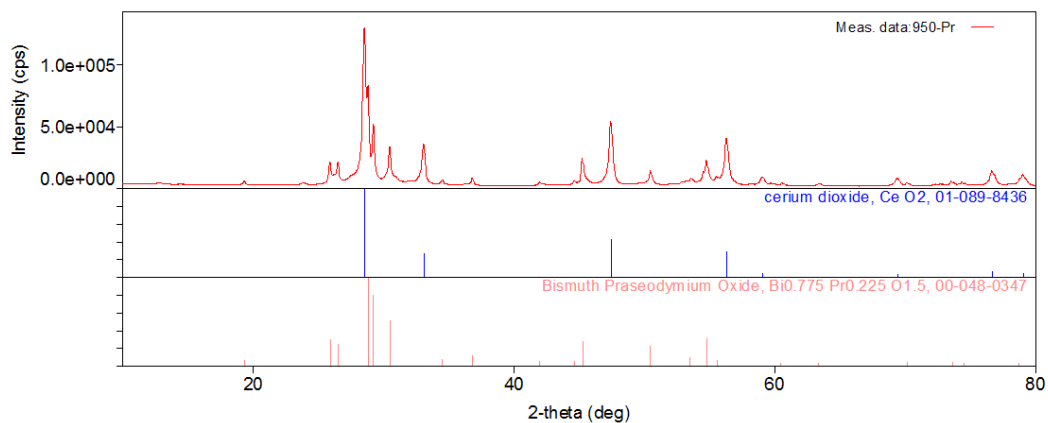
18: Fázové složení pigmentu s Pr - keramická metoda 800 °C



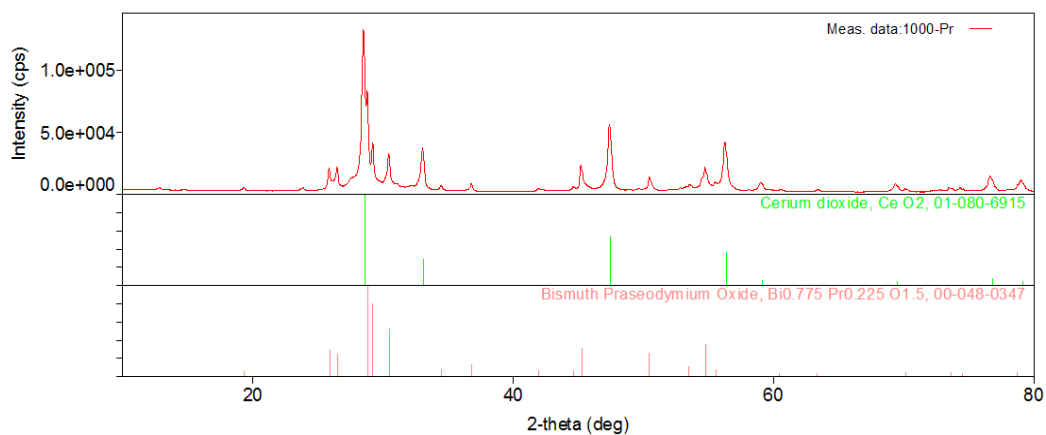
Obr. 19: Fázové složení pigmentu s Pr - keramická metoda 850 °C



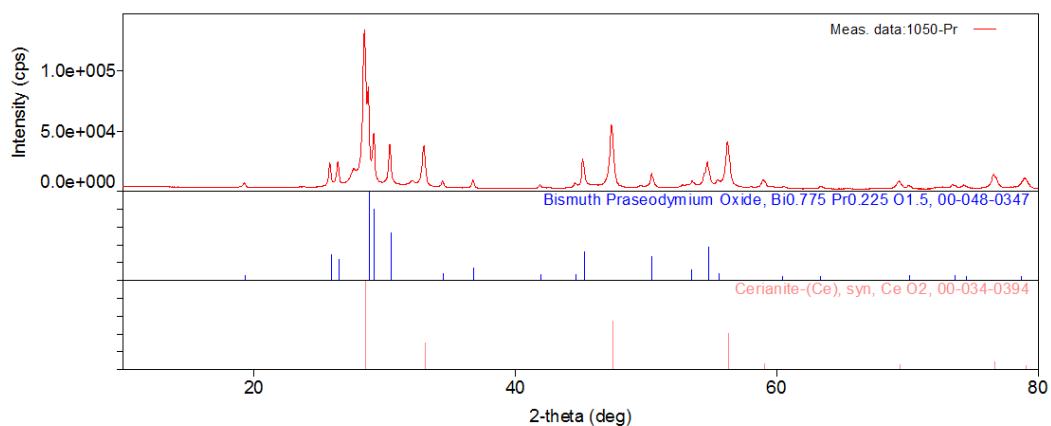
Obr. 20: Fázové složení pigmentu s Pr - keramická metoda 900 °C



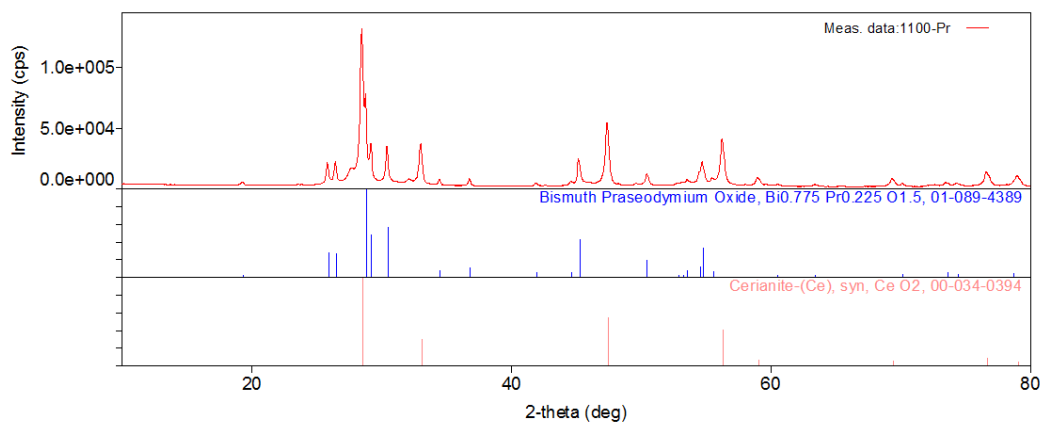
Obr. 21: Fázové složení pigmentu s Pr - keramická metoda 950 °C



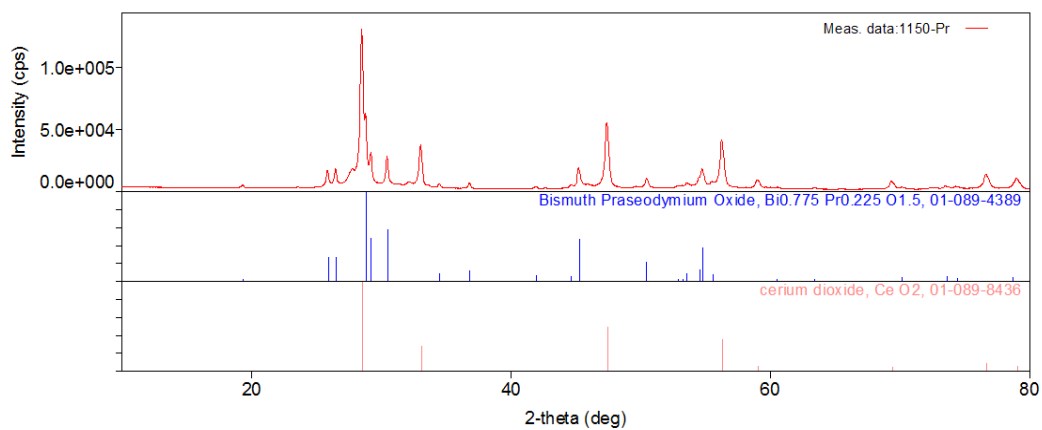
Obr. 22: Fázové složení pigmentu s Pr - keramická metoda 1000 °C



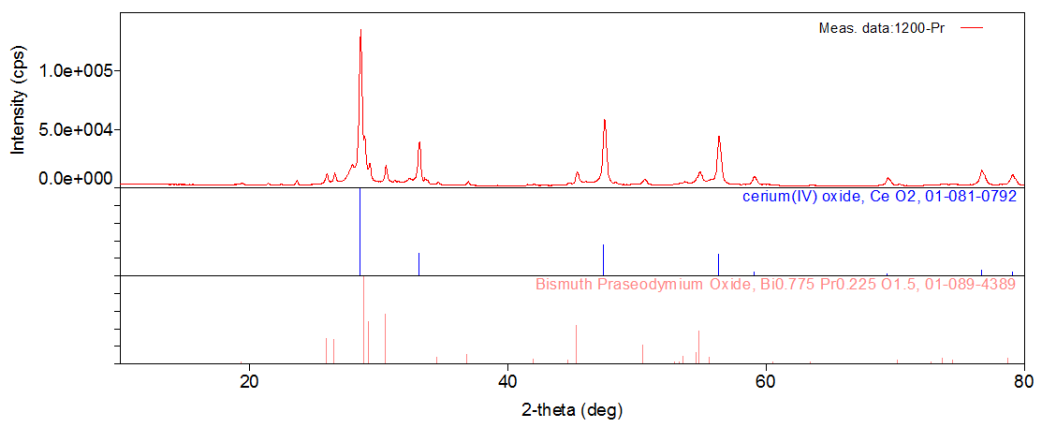
Obr. 23: Fázové složení pigmentu s Pr - keramická metoda 1050 °C



Obr. 24: Fázové složení pigmentu s Pr - keramická metoda 1100 °C

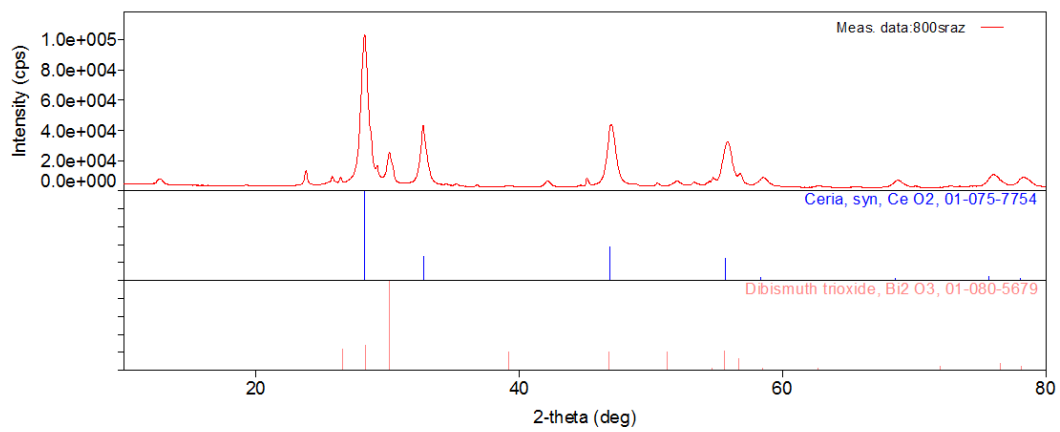


Obr. 25: Fázové složení pigmentu s Pr - keramická metoda 1150 °C

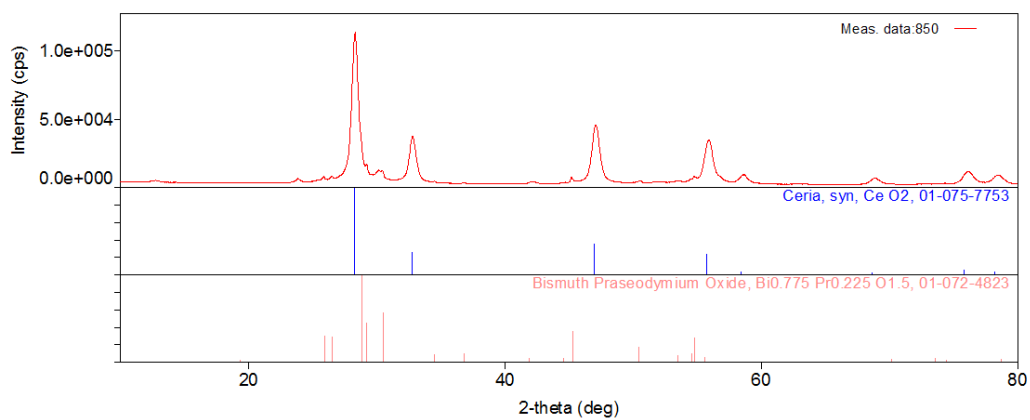


Obr. 26: Fázové složení pigmentu s Pr - keramická metoda 1200 °C

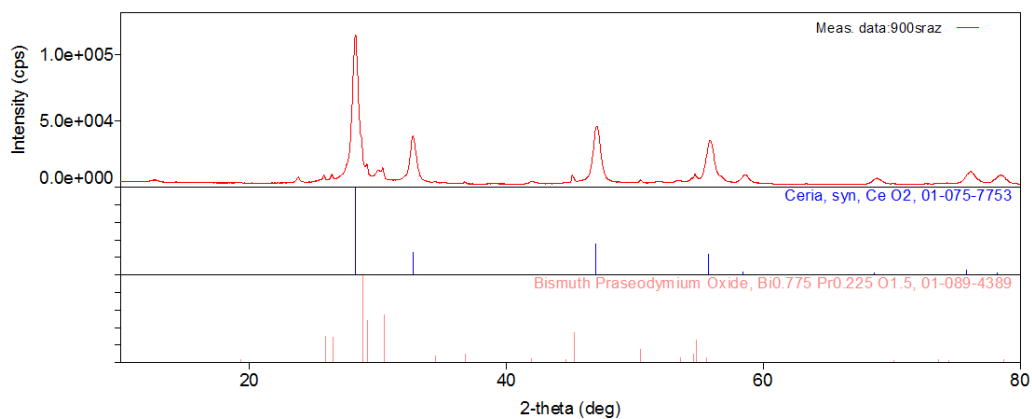
Příloha 6: Difraktogramy pigmentů s Pr (srážecí způsob)



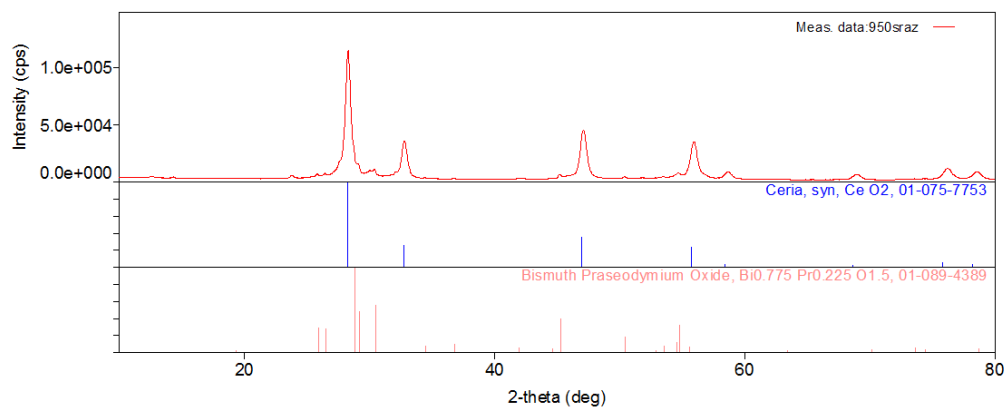
Obr. 27: Fázové složení pigmentu s Pr - srážecí metoda 800 °C



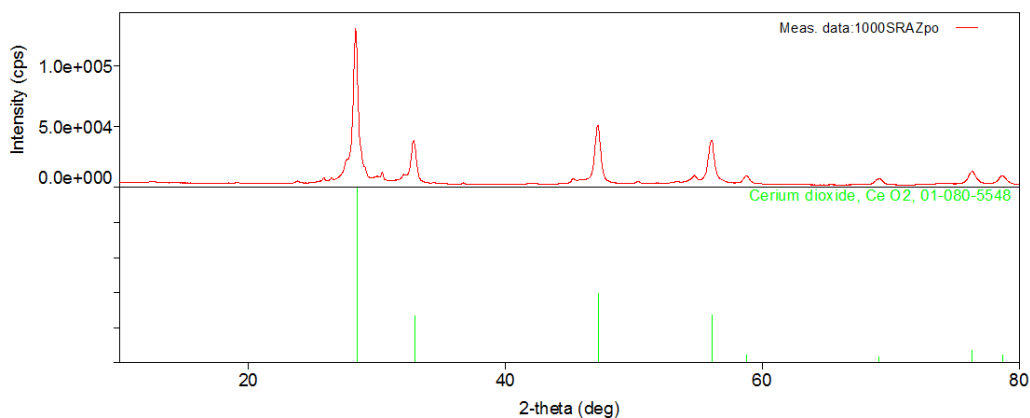
Obr. 28: Fázové složení pigmentu s Pr - srážecí metoda 850 °C



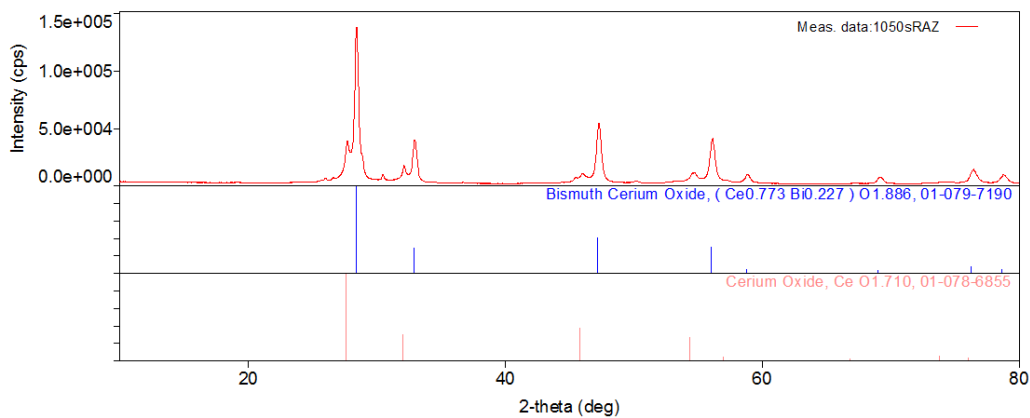
Obr. 29: Fázové složení pigmentu s Pr - srážecí metoda 900 °C



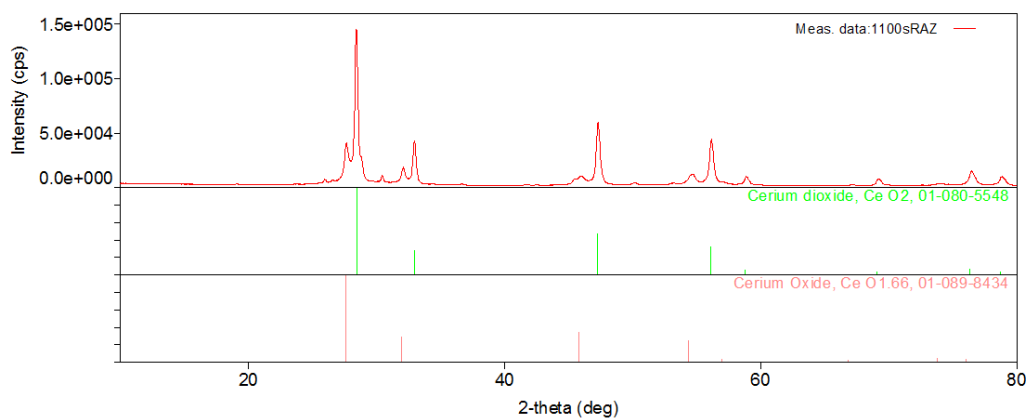
Obr. 30: Fázové složení pigmentu s Pr - srážecí metoda 950 °C



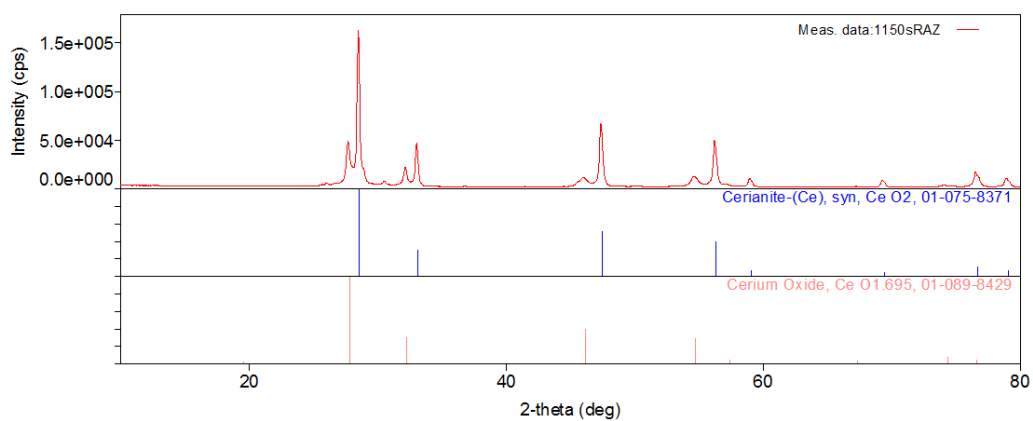
Obr. 31: Fázové složení pigmentu s Pr - srážecí metoda 1000 °C



Obr. 32: Fázové složení pigmentu s Pr - srážecí metoda 1050 °C

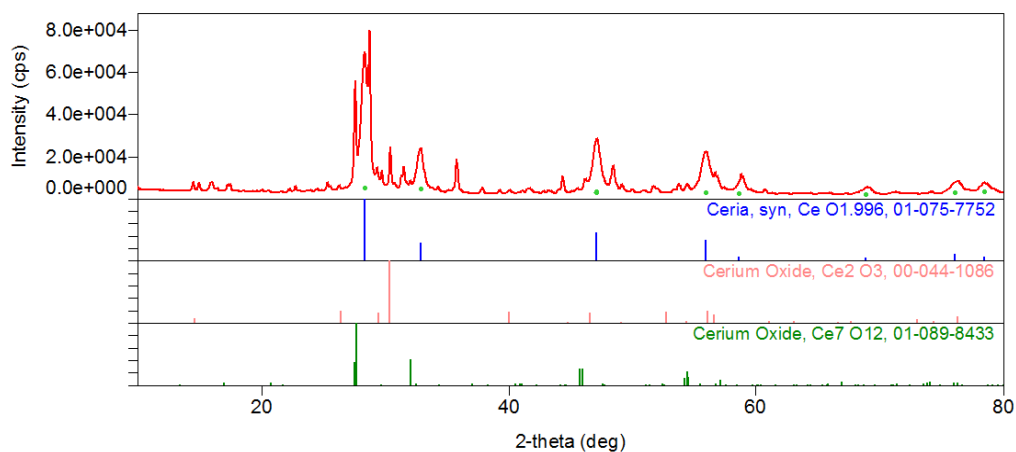


Obr. 33: Fázové složení pigmentu s Pr - srážecí metoda 1100 °C

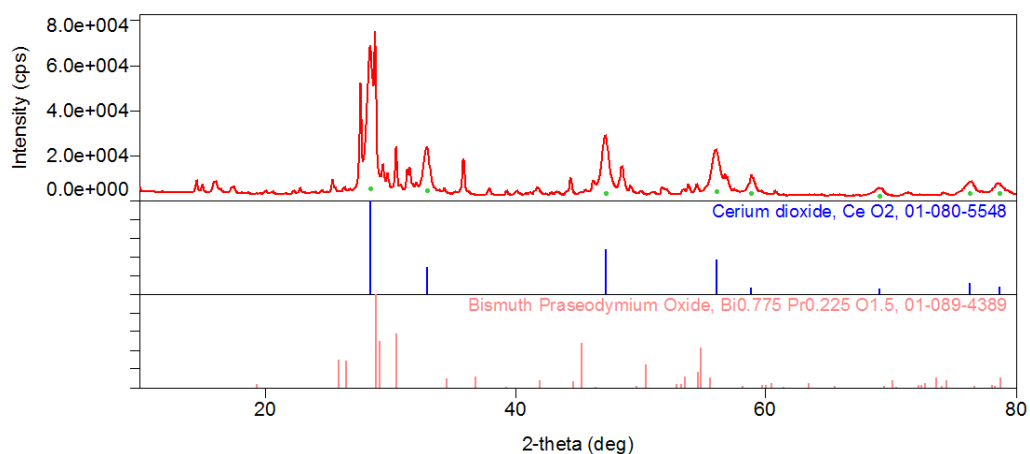


Obr. 34: Fázové složení pigmentu s Pr - srážecí metoda 1150 °C

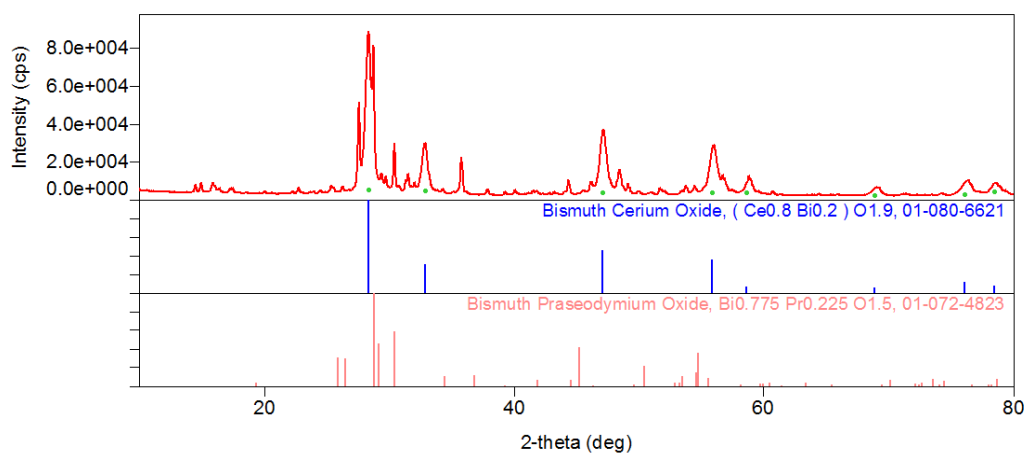
Příloha 7: Difraktogramy pigmentů s Pr (SMS)



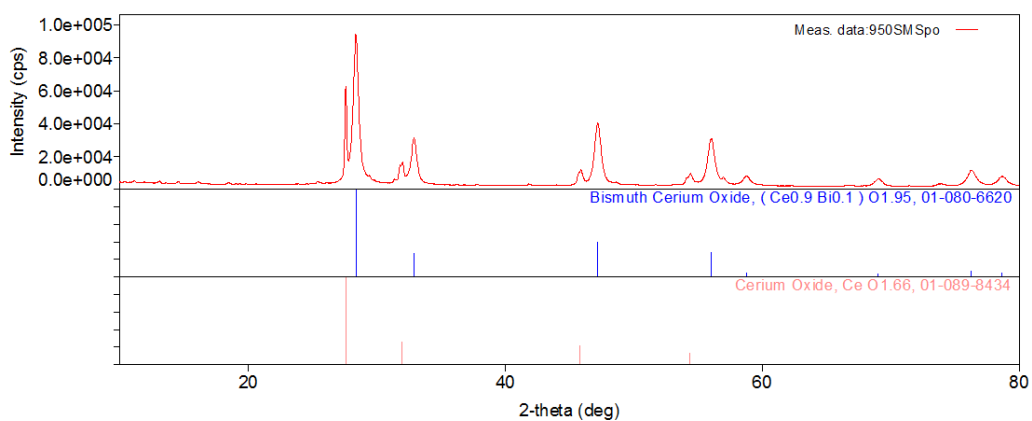
Obr. 35: Fázové složení pigmentu s Pr - SMS metoda 800 °C



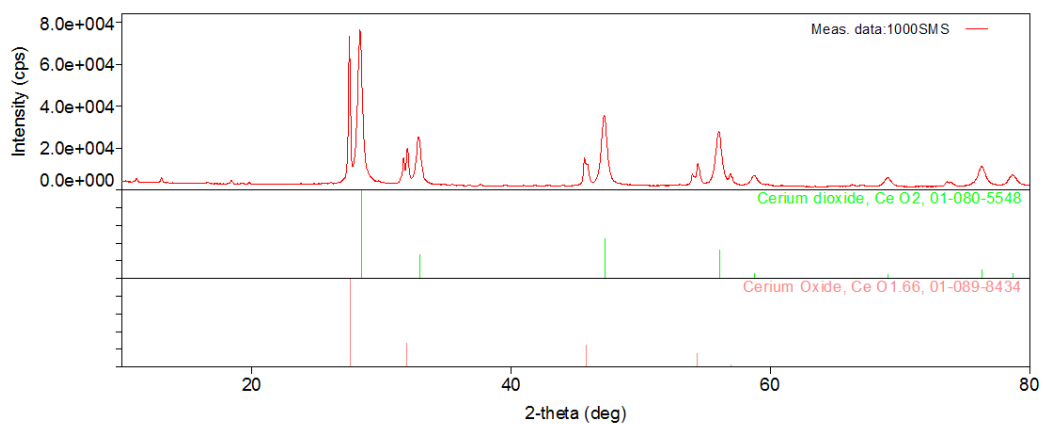
Obr. 36: Fázové složení pigmentu s Pr - SMS metoda 850 °C



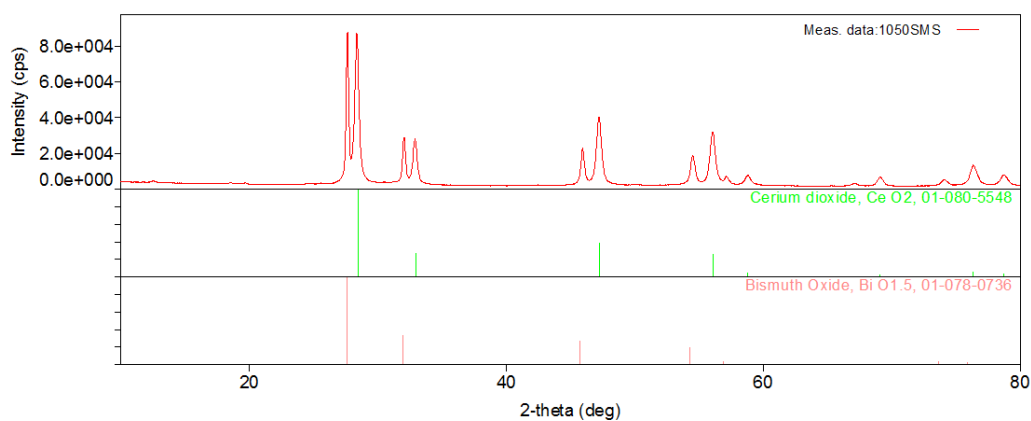
Obr. 37: Fázové složení pigmentu s Pr - SMS metoda 900 °C



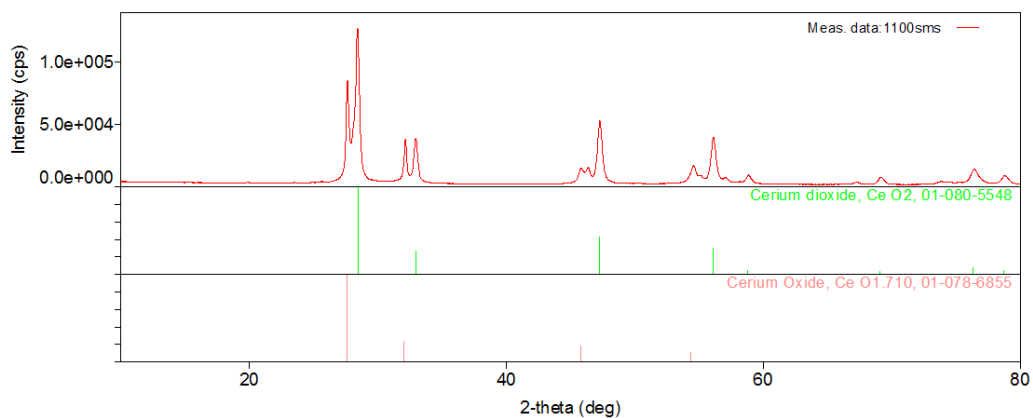
Obr. 38: Fázové složení pigmentu s Pr – SMS metoda 950 °C



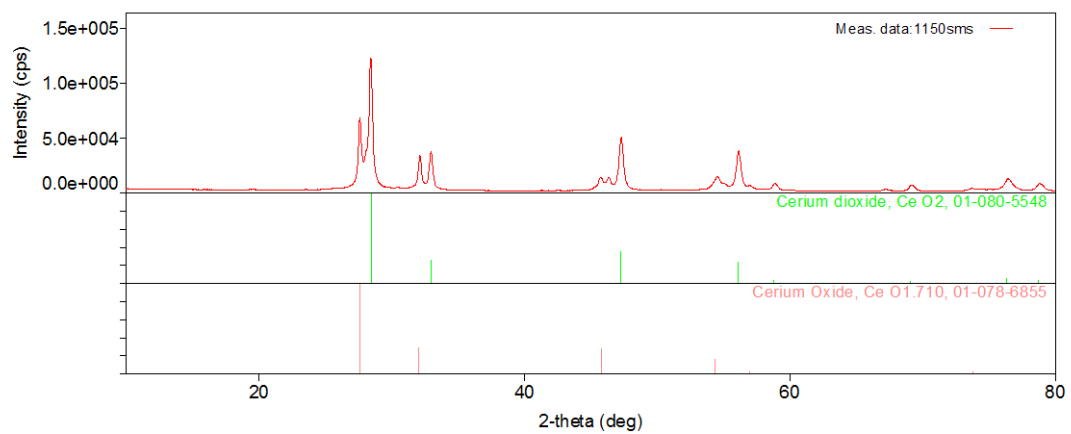
Obr. 39: Fázové složení pigmentu s Pr - SMS metoda 1000 °C



Obr. 40: Fázové složení pigmentu s Pr - SMS metoda 1050 °C



Obr. 41: Fázové složení pigmentu s Pr - SMS metoda 1100 °C



Obr. 42: Fázové složení pigmentu s Pr - SMS metoda 1150 °C